統計熱力学

ミクロからマクロへの化学と物理

原田義也 著



裳華房

STATISTYCAL THERMODYNAMICS
— CHEMISTRY AND PHYSICS FROM MICRO TO MACRO STATES —

by

YOSHIYA HARADA, DR. SCI.

SHOKABO

TOKYO

まえがき

熱力学は，第1～第3法則に基づいて系のマクロな平衡状態を記述する学問体系である．しかし，系を構成する原子・分子などのミクロな粒子の振る舞いに立ち入らないため，何故そのような法則によって系のマクロな性質が説明できるか理解し難い．統計熱力学は，統計的手法によりミクロな状態とマクロな状態を橋渡しすることによって，熱力学から得られる結論に解釈を与えるものである．統計熱力学は，物理，化学，生命科学の分野で最近ますます重要になっているが，熱力学の考え方を受け入れてその本質を理解するためにも必要である．

本書は熱力学の知識がある読者を対象にしているが，第1章で熱力学の基本概念をかなり詳しく説明した．熱力学既習の読者も，理解を確かめるためにこの章を通読していただければ幸いである．第2章と第3章では，後の章の準備のため，古典力学（解析力学）と量子力学の基礎を述べた．これらの分野の内容についてはなるべく易しく説明したので，読み進める際に予備知識をあまり必要としないと思われる．第4章では具体的な例を挙げて統計（熱）力学の基本的な考え方と原理を詳しく解説した．第5章では孤立系に相当するミクロカノニカル集団を，第6章では熱源と接触して平衡状態にあるカノニカル集団を取り上げた．第4～6章で統計熱力学の基本的な骨組みの導入が終わるが，この三つの章をじっくり読んでいただければ統計熱力学の基本概念を身につけることができるであろう．第7章と第8章では，理想気体の状態量（エントロピー，自由エネルギーなど）と化学平衡定数を原子・分子のデータから統計力学的に求める方法を述べた．なお，化学系の読者に役立つように，実際の数値計算の過程を詳しく記した．第9章では分子間に相互作用がある非理想気体に，第10章では固体（振動子系，吸着系，磁性体など）にカノニカル集団の統計力

学を適用した．第11章では，開いた系に相当するグランドカノニカル集団を導入した．そして，三つの集団（ミクロカノニカル，カノニカルおよびグランドカノニカル集団）の等価性を示すとともに，その他の集団についても触れた．グランドカノニカル集団の統計は，第12章の液体や第13章の量子理想気体（極低温における理想気体）において応用される．液体の章では，通常の統計熱力学の本では述べられていないコンピューターシミュレーション（分子動力学法とモンテカルロ法）によるマクロな状態量の計算法についても解説した．

本書では，自習書としても役立つように，式の変形の過程をできるだけ省略せず丁寧に記した．また，本文では説明が不十分と思われる項目や数学の公式を付録（A章）で詳しく解説した．さらに，随所に例題を示すとともに，章末問題に詳しい解答を記した．紙数の関係で述べることができなかった内容が章末問題を使って説明してあるので，参照していただければ幸いである．

本書は京都大学准教授の石田俊正博士に通読していただいた．同博士の数々の有益な助言や誤りの指摘に対して深く感謝している．最後に校正その他の事務でお世話いただいた裳華房の小島敏照氏に厚く感謝申し上げる．

2010年10月

著　者

目　　次

1 熱力学のまとめ

本書は熱力学をすでに学んだ読者を対象にしているので，熱力学の詳細には立ち入らない．この章では，はじめに熱力学と統計力学の特徴を述べた後，熱力学の基本仮定とそれから得られる主な結論を要約しておく[1]．

§1.1 熱力学と統計力学

容器の中に入っている気体を考えてみよう．気体分子は互いに衝突して，絶えず位置と速度を変えながら，複雑な運動をしているが，これらの無数の気体分子が容器の壁に衝突した結果，壁に与える圧力は一定温度では一定値をとる．容器を加熱すると，気体の温度が上昇し，それに伴って圧力も増加する．これは気体の分子運動がより活発になるためである．ところで，われわれが日常経験する空間的拡がり，力，エネルギー，時間などを表す量を**マクロ**な(macroscopic，巨視的ともいう)量という．上の例では，体積，圧力，温度などはマクロな量である．これに対し，原子・分子のレベルの量を**ミクロ**な(microscopic，微視的ともいう)量という．われわれが研究の対象とする部分を**系**(system)というが，マクロな系の熱現象をマクロな物理量を用いて記述する学問が**熱力学**(thermodynamics)である．マクロな物理量は無数(6×10^{23}個程度)の原子・分子の複雑な運動の平均的結果として得られるから，原子・分子の運動を統計的に処理することによってマクロな物理量の性質の間に成り立つ関係を導き出すことができる．この手法に基づく学問が**統計力学**(statistical mechanics)である．熱力学は，第1法則と第2法則を基本仮定として，測定が容易な体積，圧力，温度などのマクロな量の間の関係を求めるものであり，個々の原子・分子の運動に立ち入らないため，その結論は正確で普

---

1) 熱力学については，巻末参考書(4),(18)参照.

遍性がある．しかし，熱力学では個々のマクロな量がなぜそのような値をとるのか，理解することができない．例えば，固体，液体，気体の比熱やエントロピーの相違は統計力学を用いなければ説明できないのである．

ここで，いくつかの用語を定義しておこう．われわれが考察の対象とする部分が系で，それ以外の部分を**外界**（surrounding）という．系と外界との間には一般にエネルギーと物質の出入りがある．系と外界の間に物質の出入りがある系を**開いた系**（open system），ない系を**閉じた系**（closed system）という．閉じた系では物質の出入りはないが，エネルギーの出入りはあり得る．閉じた系のうち，エネルギーの出入りもない系，すなわち，外界と全く交渉がない系を**孤立系**（isolated system）という．われわれの経験によると，孤立系を長時間放置しておくと，最初系がどのような状態にあっても，終局的には，マクロに見て，一定の状態に到達する．この状態を**熱平衡状態**（thermal equilibrium state），または単に**平衡状態**（equilibrium state）という．熱平衡状態でも，ミクロな視点では，系を構成する個々の原子・分子の運動状態は絶えず変化しているが，体積，圧力，温度などのマクロな物理量は一定値をとる．ところで，系の種々の熱平衡状態に応じて，定まった値をとるマクロな物理量を**状態量**（quantity of state, property）という．上で挙げた温度，圧力，体積の他，密度，熱膨張率なども状態量である．状態量のうち，その値が系の分量に比例するものを**示量性**（extensive）**状態量**，系の分量によらないものを**示強性**（intensive）**状態量**という．系の体積，質量，エネルギーなどは示量性状態量で，温度，圧力，密度，熱膨張率などは示強性状態量である．

熱力学はマクロな物理量を基礎とする理論体系であるから，それらの量が確定値をとる平衡状態を取り扱う学問である．反応

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightleftarrows \mathrm{AB}$$

を例にとると，熱力学では，AとBから成る始状態と，A，BおよびABから成る化学平衡の状態（終状態）は議論の対象となるが，途中の状態は議論できない．中間の動的状態は**化学反応速度論**（chemical kinetics）の対象であり，統一的な取り扱いが困難な問題である．

統計力学的な考え方はベルヌーイ (Bernouilli) に始まる．彼は『流体力学』(1738) において，気体は多数の粒子から成り，気体の圧力は器壁に衝突する粒子に基づくものとして，ボイル (Boyle) の法則を説明した．ドルトン (Dalton) の原子説 (1802) の 60 年以上前のことである．ベルヌーイの説は 19 世紀後半にマクスウェル (Maxwell) とボルツマン (Boltzmann) に受け継がれ，**気体分子運動論** (kinetic theory of gases) として完成した．ボルツマンはその後熱力学のエントロピー S をミクロの立場から定義して，統計力学の創始者となった．次いで，ギブズ (Gibbs) は統計力学による熱力学の定式化を行い，**統計熱力学** (statistical thermodynamics) の基礎を確立した (1902)．

プランク (Planck) の量子仮説の導入 (1900) 以来，原子・分子のようなミクロな粒子を取り扱うには，それまでの古典力学に代わって，量子力学を用いなければならないことがわかった．ボルツマンやギブズの統計力学は古典力学に基礎をおいているので，古典統計力学と呼ばれる．これに対し，現在の統計力学は量子力学に基づいているので，古典統計力学に対比して量子統計力学と呼ばれる．ただし，古典力学は量子力学をマクロな領域に外挿した場合に成立するので，古典統計力学を適用して，十分正確な結果が得られる場合も多い．

本書では平衡状態の統計力学－統計熱力学を取り扱う．まだ体系化されていないが，統計力学は非平衡状態にも適用されることを付け加えておく[1)]．

§1.2 熱力学第0法則

二つの物体 A，B があるとする．A と B を接触させて，外界と交渉を絶ち十分長い時間をおくと，A，B それぞれの始状態がどのようであっても，A と B を合わせた系は最終的には一定のマクロな状態に到達する．このとき，A と B は熱平衡であるといい，通常

$$A \sim B$$

で表す．この場合，A，B それぞれの状態量の値は一定値をとる．以上はわれ

1) 例えば，香取眞理：非平衡統計力学，裳華房 (1999)，北原和夫：非平衡系の統計力学，岩波書店 (1997) 参照．非平衡状態といっても平衡に近い状態が議論される．

われの経験に基づく事実である．また，次の経験法則がある．

> 物体 A と B が熱平衡で，また物体 B と C も熱平衡ならば，A と C は熱平衡である．すなわち
>
> $$A \sim B,\ B \sim C \longrightarrow A \sim C$$

これを**熱力学第 0 法則**（zeroth law of thermodynamics）という．二つの物体 A と C の熱的な状態としての**温度**（temperature）を，A，C を接触させずに B を仲介として比較できるのは，この法則があるためである．この場合，B が**温度計**（thermometer）に相当する．例えば，B をガラス管に封入した水銀として，この水銀を沸点の水と氷点の水に接触させたときの体積をそれぞれ，V_{100}，V_0 とする．また，水銀を物体 A に接触させたときの体積を V_A とすると，A の温度は

$$\theta_A \equiv \frac{V_A - V_0}{V_{100} - V_0} \times 100 \tag{1.2.1}$$

で定義される．これが水銀温度計を用いたときの**セルシウス温度**（Celcius temperature, ℃）である．このように，物体 B の状態量の一つを用いて定められる温度を**経験的温度**（practical temperature）という．

すべての気体は圧力が十分低くなると共通の状態方程式にしたがうようになる．この状態方程式が成り立つ気体を**理想気体**（ideal gas）という．理想気体では，圧力と体積の積が温度一定のときは一定である（**ボイルの法則**）．すなわち

$$PV = f(\theta) \tag{1.2.2}$$

ただし，θ は適当な温度計を用いて定めた温度である．理想気体を用いて温度を定めると，気体の種類によらないので普遍性がある．(1.2.2) から，理想気体温度計によるセルシウス温度は，水の沸点と氷点における PV の値，$(PV)_{100}$ と $(PV)_0$ を用いて

$$\theta = \frac{PV - (PV)_0}{(PV)_{100} - (PV)_0} \times 100 \tag{1.2.3}$$

で定義される．上式を PV について解くと

$$PV = R'(\theta + a) \tag{1.2.4}$$

となる．ただし

$$R' = \frac{(PV)_{100} - (PV)_0}{100} \qquad a = \frac{100\,(PV)_0}{(PV)_{100} - (PV)_0} \tag{1.2.5}$$

実験によると，$a = 273.15$ である[1]．(1.2.4) で

$$T = \theta + a = \theta + 273.15 \tag{1.2.6}$$

とおくと

$$PV = R'T \tag{1.2.7}$$

が得られる．(1.2.6) の T はセルシウス温度を 273.15 だけずらしたもので，(理想気体温度計による) **絶対温度** (absolute temperature) と呼ばれ，後に述べるより一般的な**熱力学的温度** (thermodynamic temperature) と一致する．(1.2.5) の R' は右辺に体積を含んでいるので，気体のモル数 n に比例する．そこで，$R' = nR$ とすると (1.2.7) は

$$PV = nRT \tag{1.2.8}$$

となる．これが理想気体の状態方程式で，R は気体定数である．

上式によると，T_1 と T における PV の値をそれぞれ $(PV)_1$，$(PV)_T$ とすると

$$T = T_1 \frac{(PV)_T}{(PV)_1} \tag{1.2.9}$$

となるから，状態1における T_1 の値を指定すれば，温度 T の値は，理想気体の $(PV)_T$ と $(PV)_1$ の実験値を用いて決定される．IUPAC (international union of pure and applied chemistry，国際純正および応用化学連合) の規約に基づく SI 単位系では，状態1として，水の3重点 (気体，液体，固体が共存する状態) を選び，その絶対温度を 273.16 K とする．すなわち，絶対温度 (単位 K) は

1) (1.2.5) から，圧力が一定のとき $1/a = (V_{100} - V_0)/(100\,V_0) = 1/273.15$ となる．これはシャルル (Charle) の法則である．

$$T/\mathrm{K} = 273.16\,\frac{(PV)_T}{(PV)_{3重点}} \qquad 理想気体 \tag{1.2.10}$$

で定義される．また，セルシウス温度は (1.2.6) とは逆に

$$\theta/℃ = T/\mathrm{K} - 273.15 \tag{1.2.11}$$

で定められる．

§1.3　熱力学第1法則

熱力学第1法則 (first law of thermodynamics) を次に示す．

閉じた系が，ある平衡状態 A から他の平衡状態 B に移る過程で，系が外界から吸収する熱量 q と外界からされる仕事 w の和 $q+w$ は，系の変化の前後の状態 A，B のみにより決まり，途中の経路によらない．

上の表現で，**熱** (heat) とは，高温の物体と低温の物体を接触させたとき，前者から後者に移動するエネルギーのように，物体間の温度差に基づいて移動するエネルギーをいう．その他のエネルギーの移動形態はすべて **仕事** (work) に含めることにする．仕事のうちで代表的なものは系の体積変化に伴うものである．系にはたらく外圧 P_e の下で，系の体積が dV だけ変化すると，系が外界からされる仕事は

$$d'w = -P_e dV \tag{1.3.1}$$ [1)]

となる (系が圧縮されるとき ($dV<0$)，系は外界から微小な仕事をされる ($d'w>0$))．

---

1) 一般に，量 z が変数 $x_1, x_2, \cdots, x_n$ の関数として

$$z = f(x_1, x_2, \cdots, x_n) \tag{1}$$

と表されるとき，全微分は $dz = \sum_{i=1}^{n} (\partial f/\partial x_i)\,dx_i$ である．dz がこのような形に書けるとき，すなわち，(1) を満足するような関数 f が存在するとき，dz を完全微分という．これに対し，完全微分でない微小量を不完全微分という．微小な仕事は不完全微分であるからダッシュを付けて $d'w$ とした．微小な熱量 $d'q$ についても同様である．不完全微分を与える量は状態量ではない．すなわち，熱や仕事は状態量ではない．詳細については，巻末参考書 (18) 参照．

上の第１法則から**内部エネルギー**（internal energy）Uという状態量が導入され

$$U_B - U_A = \Delta U = q + w \tag{1.3.2}$$

が成立する．ただし，U_A，U_Bは状態Ａおよび B における内部エネルギーの値である．すなわち熱および仕事の形で系に移動したエネルギーは内部エネルギーとして系の内部に保存される．Ａから B への経路を微小経路に分割して，微小経路で系が吸収する熱量と仕事を $d'q, d'w$，それに対応する内部エネルギーの変化を dU とすれば

$$dU = d'q + d'w \tag{1.3.3}$$

外界からの仕事が体積変化の仕事に限られるときは，(1.3.1)，(1.3.3) より

$$dU = d'q - P_e dV \tag{1.3.4}$$

系の圧力 P が外圧より微小量 dP（>0）だけ小さいとき，すなわち $P = P_e - dP$ のとき，系は無限にゆっくり圧縮される．逆に $P = P_e + dP$ のとき系は無限にゆっくり膨張する．このように，絶えず平衡（に無限に近い）状態を保って，無限にゆっくり変化する過程を**準静的過程**（quasi-static process）という．この場合，$P_e dV = (P \pm dP)dV \cong PdV$ として，(1.3.4) は

$$dU = d'q - PdV \tag{1.3.5}$$

定積変化（$dV = 0$）では，(1.3.4) の両辺を積分して

$$q_V = \Delta U \tag{1.3.6}$$

ただし，q_V は定積変化で系が吸収する熱量である．定圧変化（$P_e = \text{const}$）では[1]，(1.3.4) の両辺を積分すると，$\int dU = \int d'q - P_e \int dV$ となる．よって，定圧変化で系が吸収する熱量は

1）準静的過程（平衡状態に無限に近い過程）の場合を除き，変化の途中では，系は熱平衡状態にないので，系の状態量の一つである P は決まらない．したがって，定圧変化とは外圧 P_e が一定の変化を意味する．平衡状態Ａから B への非静的な定圧変化の場合，系の圧力 P は変化の前後で P_e に等しいが（$P_A = P_B = P_e$），変化の途中では定義できない．同様に，定温変化とは外界の温度 T_e が一定の変化である．

$$q_P = \varDelta U + P_e \varDelta V \tag{1.3.7}$$

ここで，**エンタルピー** (enthalpy) という状態量

$$H \equiv U + PV \tag{1.3.8}$$

を導入する．定圧変化では

$$\varDelta H = \varDelta U + \varDelta(PV) = \varDelta U + P_B V_B - P_A V_A = \varDelta U + P_e \varDelta V$$

であるから[1]，(1.3.7) は

$$q_P = \varDelta H \tag{1.3.9}$$

となる．(1.3.6) および (1.3.9) より，系が吸収する熱量は定積変化では内部エネルギーの，定圧変化ではエンタルピーの増加に等しい．

系の温度を $\varDelta T$ だけ上昇するのに必要な熱量を q とすると，**熱容量** (heat capacity) は次式で定義される．

$$C \equiv \lim_{\varDelta T \to 0} \frac{q}{\varDelta T} \tag{1.3.10}$$

上式から，**定積熱容量** (heat capacity at constant volume) は (1.3.6) より

$$C_V = \lim_{\substack{\varDelta T \to 0 \\ V = \text{const}}} \frac{\varDelta U}{\varDelta T} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{1.3.11}$$

上式の最右辺は，T と V の関数である $U(T, V)$ を，V を一定にして T で偏微分することを意味する．また，**定圧熱容量** (heat capacity at constant pressure) は (1.3.9) より

$$C_P = \lim_{\substack{\varDelta T \to 0 \\ P = \text{const}}} \frac{\varDelta H}{\varDelta T} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \tag{1.3.12}$$

ここで，C_P と C_V の差を求めておこう．(1.3.8) から

$$\begin{aligned} C_P - C_V &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \end{aligned} \tag{1.3.13}$$

上式右辺の第 1 項は $U(T, P)$，第 3 項は $U(T, V)$ における偏微分である．一

---

1) 前頁脚注 1)．

般に $F(x,y)$ から $F(x,z)$ に変数が変わったときの偏微分の関係は

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_z + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \tag{1.3.14}$$ [1)]

よって，(1.3.13) の右辺で，$(\partial U/\partial T)_P - (\partial U/\partial T)_V = (\partial U/\partial V)_T(\partial V/\partial T)_P$ となるから

$$C_P - C_V = \left\{P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right\}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{1.3.15}$$

なお，偏微分に関しては $z=f(x,y)$ のとき，次式も成り立つ．

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = 1\bigg/\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \tag{1.3.16}$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \tag{1.3.17}$$

(1.3.17) については p.19 を参照されたい．

§1.4　熱力学第 2 法則と第 3 法則

熱力学第 2 法則 (second law of thermodynamics) の二つの表現を次に示す．

トムソン (Thomson) の原理　一つの熱源から熱を取り，それを完全に仕事に変えることは不可能である．

クラウジウス (Clausius) の原理　低温の物体から熱を取り，それを高温の物体に移す他に，何の変化も残さないようにすることはできない．

これらの二つの原理は互いに同等であることが証明できる[2)]．トムソンの原理を**図 1.1** に示した．図において，θ は熱源の温度（適当な温度目盛りによる)，C は循環過程（サイクル， cycle）である[3)]（脚注次頁)．一般に熱機関（サイク

---

1) $F(x,z)$ の全微分は $dF = (\partial F/\partial x)_z\,dx + (\partial F/\partial z)_x\,dz$ である．いま y を一定にしたときの x と z の微小変化を dx_y，dz_y，それに対応する F の変化を dF_y とすると，
$dF_y = (\partial F/\partial x)_z\,dx_y + (\partial F/\partial z)_x\,dz_y$．この式の両辺を dx_y で割ると，
$dF_y/dx_y = (\partial F/\partial x)_z + (\partial F/\partial z)_x(dz_y/dx_y)$ であるから，(1.3.14) が得られる．

2) 巻末参考書 (18) 参照．

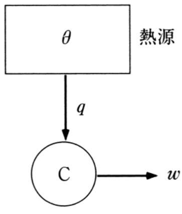


図 1.1　トムソンの原理

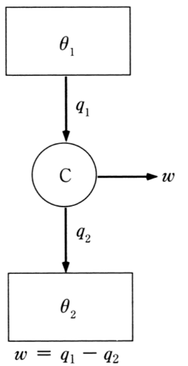


図 1.2　熱機関の模式図

ルにより熱を仕事に変える機械）では，高熱源（温度 θ_1）と低熱源（温度 θ_2）があり，高熱源からの熱 q_1 の一部を仕事 w に変え，残りの熱 $q_2 (= q_1 - w)$ を低熱源に移す（**図 1.2**）．ここで，熱機関の**効率**（efficiency）は次式で定義される．

$$e \equiv \frac{w}{q_1} = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = 1 - \frac{q_2}{q_1} \quad (1.4.1)$$

トムソンの原理に反するサイクルでは $q_2 = 0$ となるので，その効率は 1 となる．よって，トムソンの原理は「効率 1 の熱機関はあり得ない」と言い換えることができる．

ここで，可逆過程と不可逆過程という用語を導入する．

「系がある過程で平衡状態 A から B に移った後，何らかの方法で外界に何の変化も残さずに系をもとの状態 B に戻すことができるとき，はじめの A → B の過程を**可逆過程**（reversible process）という．これに対し，可逆でない過程を**不可逆過程**（irreversible process）という．」

われわれが実際に観測する過程はすべて不可逆であり，その理想的極限である準静的過程のみが可逆過程である[4]．そこで，以後特に断らない限り，準静的過程と可逆過程を同義語として用いることにする．

さて，図 1.2 において，C が可逆サイクル（準静的過程に基づくサイクル）ならば，どのようなサイクルでも，効率 e はすべて等しく，その値は高熱源と低熱源の温度だけに依存することが証明される（カルノー（Carnot）の定

3）完全に仕事に変えるのであるから，熱を仕事に変える機械（道具）は，作業を行った後，元に戻っていないといけない．すなわち，そのような機械は循環過程を行う．

4）巻末参考書（18）参照．

理)[1]．よって (1.4.1) から，すべての可逆サイクルにおいて，q_1/q_2 はすべて等しく，その値は両熱源の温度だけに依存する．そこで，新しい温度目盛り Θ を考えて，両熱源の温度 Θ_1，Θ_2 を

$$\frac{\Theta_1}{\Theta_2} = \frac{q_1}{q_2} \tag{1.4.2}$$

とする．この式では温度比しか定まらないので，Θ の値を確定するため，水の3重点の Θ を 273.16 とする．このようにして決められる温度を**熱力学的温度**（thermodynamic temperature）という．ところで，絶対温度 T_1 の高熱源と T_2 の低熱源を用いるカルノーサイクル（理想気体を用いる可逆サイクル）では $q_1/q_2 = T_1/T_2$ の関係が成立する[1]．よって，(1.4.2) から

$$\frac{\Theta_1}{\Theta_2} = \frac{T_1}{T_2} \tag{1.4.3}$$

このようにして，理想気体による絶対温度と熱力学的温度の温度比は一致する．また，上述のように定点の決め方も同じであるから，両者の値も一致する．すなわち

$$\Theta = T \tag{1.4.4}$$

熱力学的温度はサイクル（可逆）に用いる物質（作業物質）によらないので，理想気体の振る舞いを基にする温度よりも普遍的である．なお，$T > 0$ であって負になることはない[1]．

ここで，熱力学第2法則の数式的表現を次に示す．

系が平衡状態 A から B まで変化するとき，その微小変化に伴って系が熱力学的温度（絶対温度）T_e の外界から吸収する熱量を $d'q$ とすると

$$S_\mathrm{B} - S_\mathrm{A} = \Delta S \geq \int_\mathrm{A}^\mathrm{B} \frac{d'q}{T_\mathrm{e}} \tag{1.4.5}$$

ただし，S は系の状態量（エントロピー），$\geq$ における等号は過程 A → B が可逆（準静的）過程の場合，不等号は不可逆過程の場合である．

1）巻末参考書 (18) 参照．

上の第2法則の数式的表現はトムソンの原理やクラウジウスの原理と同等であることが示される[1]．

上式を孤立系 ($d'q = d'w = 0$) に適用すると

$$\Delta S \geq 0 \qquad (1.4.6)^{2)}$$

よって，エントロピーは不可逆変化では増大し，可逆変化では一定である．ところで，自然界で起こる変化はすべて不可逆変化であるから，孤立系で変化が起これば，必ずエントロピーが増大する．換言すれば，孤立系ではエントロピーが増大する方向に変化する．そしてエントロピーが極大値をとると，もはや系は変化しない．これが平衡状態である．断熱系でも $d'q = 0$ であるから，上と同様である．まとめると

孤立系 (断熱系) の平衡条件　　$S = \max$　　(1.4.7)

孤立系 (断熱系) の変化の起こる方向　　$\Delta S > 0$　　(1.4.8)

(1.4.5) を用いてエントロピーの変化を求める例を次に示す．

［**例題 1.1**］　温度 T の恒温槽に入れた容器の A 側に理想気体が入っている (**図 1.3**)．図のコックを開いて，真空状態の B 側に気体を拡散させた．この過程に伴うエントロピーの変化を求めよ．ただし，気体の拡散前の体積 (A の容積) を V_1，拡散後の体積 (容器全体の容積) を V_2 とする．

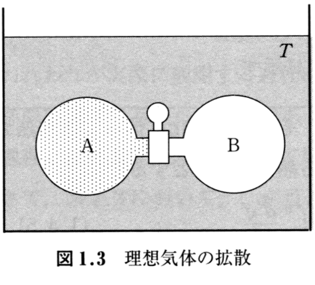


図 1.3　理想気体の拡散

［**解**］　この気体の拡散前の状態は (V_1, T)，拡散後の状態は (V_2, T) で指定される．気体拡散の過程は不可逆過程で，(1.4.5) は不等号を含むから，この場合，直接 ΔS を計算することはできない．そこで，(1.4.5) で等号が使える可逆過程を用いて ΔS を計算する．その過程を**図 1.4** に示した．図で

1) 巻末参考書 (18) 参照.

2) $\Delta S \geq 0$ の代わりに，$dS \geq 0$ を用いている本があるが，これは適切ではない．着目した状態が平衡状態であるからエントロピー S が確定しているのであり，この平衡状態で S が極大値となっているから，$dS = 0$ でなければならない．同様に，後に登場する式，(1.5.6)，(1.5.11) においても，$dA \leq 0,\ dG \leq 0$ とすべきではない．

初期状態を (V_1, T) とする．ピストンにかかる外圧を絶えず気体の圧力より無限小だけ小さくすれば $(P_e = P - dP)$，気体は熱源 T からの熱を吸収しながら，準静的（可逆的）に等温膨張して，状態 (V_1, T) から状態 (V_2, T) に到達する．理想気体の内部エネルギーは温度だけの関数であるから（ジュール (Joule) の法則)[1]，等温膨張においては

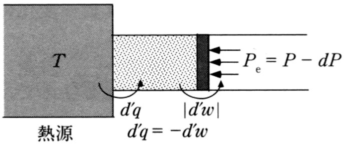


図 1.4 理想気体の等温可逆膨張

$$dU = d'q + d'w = 0 \qquad \text{理想気体の等温変化} \tag{1.4.9}$$

が成立する．(1.4.5)，(1.4.9) より

$$\Delta S = \int \frac{d'q}{T} = -\int \frac{d'w}{T} \tag{1.4.10}$$

(1.3.1) より，$d'w = -P_e dV \cong -PdV = -(nRT/V)dV$ であるから

$$\Delta S = nR\int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V}\,dV = nR\ln\frac{V_2}{V_1} \tag{1.4.11}$$

なお，上の拡散の際，気体は真空中に広がるから仕事をしない $(d'w = 0)$．また $T =$ 一定 であるから，ジュールの法則より $dU = 0$．よって $d'q = 0$ となる．すなわち，拡散の過程で熱の出入りはない．したがって，温度 T の理想気体を恒温槽に入れた容器中で拡散させる代わりに，断熱壁で包んだ容器中で拡散させても結果は同じである．

ここで，エントロピーが示量性状態量であることを示しておこう．系が n 個の部分から成るとして，これらの部分系が外界から準静的に吸収する熱量を $d'q_1, d'q_2, \cdots, d'q_n$ とすると，各部分系のエントロピー変化は $dS_1 = d'q_1/T$, $dS_2 = d'q_2/T, \cdots, dS_n = d'q_n/T$ となる．一方，全系のエントロピー変化は $dS = d'q/T = \sum_i d'q_i/T = \sum_i dS_i$ である．すなわち，全系のエントロピー変

1) 理想気体では分子間力が無視できるから，分子間のポテンシャルエネルギーは0で，その内部エネルギーは気体の運動エネルギー（温度に依存する）だけである．よって，等温では体積を変えても内部エネルギーは変化しない．以上は，ミクロな立場からのジュールの法則の説明である．この法則が成り立つことは，後に熱力学で示される（(1.5.33) の下参照）．

化は各部分系のエントロピー変化の和となる．よって，S は示量性状態量である．

定圧で外界から系に熱を与えて，可逆的に $(T = T_e)$ 系の温度を T_1 から T_2 まで上昇させるときの系のエントロピー変化は (1.3.9)，(1.3.12) から $d'q_P = dH = C_P dT$ であるから，(1.4.5) より

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT \tag{1.4.12}$$

同様に，定積の可逆変化では

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT \tag{1.4.13}$$

一定の圧力の下で 2 相が共存して平衡にある温度では，相変化は準静的（可逆的）に起こる．例えば，沸点 T_b で共存している液体と気体の系を加熱すると，系は平衡状態を保ちながら，液体の一部が蒸発して気体になる．この過程で系の温度は変わらない．系から熱を奪うと逆の過程（凝縮）が起こる．蒸発の際のエントロピー変化は，圧力一定であるから，(1.4.5) と (1.3.10) より

$$\Delta S_{vap} = \int \frac{d'q_P}{T_b} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b} \tag{1.4.14}$$

ただし，ΔH_{vap} は蒸発熱である．一般に，2 相の転移 (transition) に伴うエントロピー変化は，転移温度と転移熱を T_{tr}，ΔH_{tr} として

$$\Delta S_{tr} = \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr}} \tag{1.4.15}$$

次に，熱力学第 3 法則は次のように表現される．

> すべての純物質の完全結晶のエントロピーは 0 K で 0 になる．すなわち
>
> $$\lim_{T \to 0} S = 0 \tag{1.4.16}$$

上の表現で，純物質の完全結晶に限定しているのは，混合物では 0 K でも混合のエントロピーが残る可能性があるためであり，また不完全結晶では分子の配列の乱れによるエントロピーが問題となるからである．

定圧で純物質の温度を 0 K から T K まで上げる場合，次のような相転移が

あるとする．

$$\underset{(\mathrm{s})}{\text{固相 I}} \xrightarrow[\text{転位}]{T_{\mathrm{tr}}} \underset{(\mathrm{s})}{\text{固相 II}} \xrightarrow[\text{融解}]{T_{\mathrm{f}}} \underset{(\mathrm{l})}{\text{液相}} \xrightarrow[\text{蒸発}]{T_{\mathrm{b}}} \underset{(\mathrm{g})}{\text{気相}}$$

この物質の 0 K における固相 I のエントロピーを $S_0(\mathrm{s,I})$ とすれば，T K におけるエントロピーは (1.4.12)，(1.4.15) から

$$S = S_0(\mathrm{s,I}) + \int_0^{T_{\mathrm{tr}}} \frac{C_P(\mathrm{s,I})}{T} dT + \frac{\Delta H_{\mathrm{tr}}}{T_{\mathrm{tr}}} + \int_{T_{\mathrm{tr}}}^{T_{\mathrm{f}}} \frac{C_P(\mathrm{s,II})}{T} dT + \frac{\Delta H_{\mathrm{fus}}}{T_{\mathrm{f}}}$$
$$+ \int_{T_{\mathrm{f}}}^{T_{\mathrm{b}}} \frac{C_P(\mathrm{l})}{T} dT + \frac{\Delta H_{\mathrm{vap}}}{T_{\mathrm{b}}} + \int_{T_{\mathrm{b}}}^{T} \frac{C_P(\mathrm{g})}{T} dT \tag{1.4.17}$$

ただし，ΔH_{fus} は融解に伴うエントロピー変化である．上式の C_P と ΔH は熱的測定によって求められるので，第 3 法則によって，$S_0(\mathrm{s,I}) = 0$ とおけば，S が実験的に決定される．

§1.5　自由エネルギー

自由エネルギーとしては，**ヘルムホルツ（の自由）エネルギー**（Helmholtz (free) energy）

$$A \equiv U - TS \tag{1.5.1}$$

と**ギブズ（の自由）エネルギー**（Gibbs (free) energy）

$$G \equiv U - TS + PV$$
$$= A + PV = H - TS \tag{1.5.2}$$

がある．

定温変化（外界の温度 $T_{\mathrm{e}} = \mathrm{const}$）では[1)]，(1.4.5) は

$$\Delta S \geq \frac{1}{T_{\mathrm{e}}} \int d'q = \frac{q}{T_{\mathrm{e}}} \tag{1.5.3}$$

上式で $T_{\mathrm{e}} > 0$ であるから，上式と (1.3.2) より $\Delta U - T_{\mathrm{e}}\Delta S \leq w$ を得る．この式で T_{e} を変化の前後の系の温度 T に置き換えて

1）状態 A から B への非静的（不可逆的）な定温変化の場合，系の温度 T は変化の前後で外界の温度 T_{e} に等しいが（$T_{\mathrm{A}} = T_{\mathrm{B}} = T_{\mathrm{e}} = T$），変化の途中では定義できない（p.7 脚注 1）参照）．

$$\Delta U - T\Delta S \leq w \quad \text{定温変化} \tag{1.5.4}$$

ただし，等号は可逆過程，不等号は不可逆過程の場合である．(1.5.1) より定温変化に伴う A の変化は $\Delta A = \Delta U - T\Delta S$ であるから[1)]

$$\Delta A \leq w \quad \text{定温変化} \tag{1.5.5}$$

ここで，定温定積で系が変化する場合を考える．仕事として系の体積変化の仕事しかないとすると，$d'w = -P_e dV = 0$ であるから

$$\Delta A \leq 0 \quad \text{定温定積変化} \tag{1.5.6}$$

よって，定温定積変化では系のヘルムホルツエネルギーは不可逆過程では減少し，可逆過程では変わらない．自然に起こる変化はすべて不可逆変化であるから，定温定積では系はヘルムホルツエネルギーが減少する方向に変化し，A が極小の場合はそれ以上変化しない．すなわち

$$\text{定温定積における平衡条件} \qquad A = \min \tag{1.5.7}$$

$$\text{定温定積で変化の起こる方向} \qquad \Delta A < 0 \tag{1.5.8}$$

次に，定温定圧変化 ($T_e = \text{const}$，$P_e = \text{const}$) では，(1.5.2) より

$$\Delta G = \Delta U - T\Delta S + P\Delta V \tag{1.5.9}$$

ただし，T と P は変化の前後の平衡状態における系の温度と圧力である．上式と (1.5.4) より

$$\Delta G \leq w + P\Delta V \tag{1.5.10}$$

仕事として体積変化の仕事しかない場合は $w = -P\Delta V$ であるから

$$\Delta G \leq 0 \quad \text{定温定圧変化} \tag{1.5.11}$$

ヘルムホルツエネルギーの場合と同様に考えて

$$\text{定温定圧における平衡条件} \qquad G = \min \tag{1.5.12}$$

$$\text{定温定圧で変化の起こる方向} \qquad \Delta G < 0 \tag{1.5.13}$$

なお，上述の平衡条件と変化が起こる方向が成立するのは，系に出入りする仕事が体積変化による仕事のみの場合に限ることに注意されたい．

さて，二つの無限に近い平衡状態における内部エネルギー，エントロピー，

---

1) 前頁脚注 1) から，一般に定温変化では，$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS)$ において $\Delta(TS) = T_B S_B - T_A S_A = T(S_B - S_A) = T\Delta S$ と考えなければならない．

体積を U，S，V および $U + dU$，$S + dS$，$V + dV$ とする．これらの状態間の変化に伴い，系に入る熱量と仕事を $d'q$，$d'w$ とすれば，第 1 法則から

$$dU = d'q + d'w \qquad (1.5.14)$$

上の変化は，ある平衡状態から別の平衡状態への無限小の変化であるから，準静的変化（可逆変化）に相当する．よって，(1.4.5) と (1.3.1) において，$T_e = T$ および $P_e = P$ とおくと

$$d'q = d'q_{rev} = TdS \qquad d'w = d'w_{rev} = -PdV \qquad (1.5.15)$$

ただし，仕事として体積変化の仕事だけが関与する場合である．(1.5.14) と (1.5.15)から

$$dU = TdS - PdV \qquad (1.5.16)$$

いま，$U(S, V)$ として全微分をとると

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \qquad (1.5.17)$$

(1.5.16) と (1.5.17) を比較して

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \qquad (1.5.18)$$

上のように，U の独立変数として S, V を選ぶと dU が (1.5.16) のように簡単な式になるので，S と V を U の**自然な変数** (natural variable) という．次に，(1.3.8) から

$$dH = dU + VdP + PdV$$

この式に (1.5.16) を代入すると

$$dH = TdS + VdP \qquad (1.5.19)$$

同様に，(1.5.1)，(1.5.2) から

$$dA = dU - SdT - TdS$$

$$dG = dH - SdT - TdS$$

これらの式に (1.5.16) と (1.5.19) を用いて

$$dA = -SdT - PdV \qquad (1.5.20)$$

$$dG = -SdT + VdP \qquad (1.5.21)$$

(1.5.19) ～ (1.5.21) と $H(S, P)$, $A(T, V)$, $G(T, P)$ の全微分の式を比較すると

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \tag{1.5.22}$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \qquad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \tag{1.5.23}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \tag{1.5.24}$$

なお，(1.5.19) ～ (1.5.21) から，H，A，G の自然な変数はそれぞれ S と P，T と V および T と P である．

次に，(1.5.18) の第 1 式と第 2 式をそれぞれ V と S で偏微分すると

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V\right]_S = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \qquad \left[\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S\right]_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

上の二つの式の左辺は，$U(S, V)$ の S と V による偏微分において，微分の順序を変更しただけであるから，等しい．よって

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \tag{1.5.25}$$

同様に，(1.5.22) ～ (1.5.24) から

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \tag{1.5.26}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{1.5.27}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{1.5.28}$$

(1.5.25) ～ (1.5.28) を**マクスウェルの関係式**という．

上の諸式を用いて熱力学で使われる他の関係式を導くことにする．まず，$G = H - TS$ と (1.5.24) の第 1 式より

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \tag{1.5.29}$$

この式を変形すると

$$H = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right]_P = \left[\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right]_P \tag{1.5.30}$$

が得られる[1)]．同様に，$A = U - TS$ と (1.5.23) の第 1 式より

$$A = U + T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V \tag{1.5.31}$$

$$U = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{A}{T}\right)\right]_V = \left[\frac{\partial(A/T)}{\partial(1/T)}\right]_V \tag{1.5.32}$$

(1.5.29) ～ (1.5.32) を**ギブズ-ヘルムホルツの式**という．次に (1.5.16) の両辺を T 一定の条件の下，dV で割ると

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$$

この式に (1.5.27) を代入して

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \tag{1.5.33}$$

この式を用いると，状態方程式 $P = f(T, V)$ から $(\partial U/\partial V)_T$ が得られる．理想気体の式 $P = nRT/V$ を上式に入れると，$(\partial U/\partial V)_T = 0$ となる（ジュールの法則）．

一般に，関数関係にある三つの変数 z，x，y がある場合，$z\,(x, y)$ の全微分をとると

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

この式の両辺を $z = \mathrm{const}\ (dz = 0)$ の条件の下で，dy で割ると

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = 0$$

また，(1.3.16) から，$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = 1 \Big/ \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x$ であるから

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \tag{1.5.34}$$

が得られる．この式は熱力学の関係式を導くためによく用いられる．

---

1) $[\partial(G/T)/\partial T]_P = (1/T^2)\,[(\partial G/\partial T)_P T - G] = -H/T^2$, $\partial(1/T) = -(1/T^2)\partial T$ を用いる．

［**例題 1.2**］　体膨張率と等温圧縮率はそれぞれ

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad \kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{1.5.35}$$

である[1)]．(1.3.15) から次式が得られることを示せ．

$$C_P - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T} \tag{1.5.36}$$

［**解**］　(1.3.15) の右辺に (1.5.33) を代入すると

$$C_P - C_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{1.5.37}$$

(1.5.34) より

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

この式を (1.5.37) に代入して

$$C_P - C_V = -T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

この式に (1.5.35) を代入すると，(1.5.36) が得られる．

§1.6　開いた系

閉じた系において，熱力学第 1 法則の微分形式による表現は，(1.3.3) より

$$dU = d'q + d'w \tag{1.6.1}$$

この式を開いた系に拡張することを考える．いま，系に微小の熱や仕事の他に，ある物質の微小量 dn (単位は mol) が入るとして，それに伴う系の内部エネルギーの増加を μdn とすると，上式は

$$dU = d'q + d'w + \mu dn \tag{1.6.2}$$

μ は系に入ってくる単位物質量 (1 mol) 当たりの内部エネルギーの増加に相当し，**化学ポテンシャル** (chemical potential) と呼ばれる．さらに，異なった種類の物質 1, 2, … が $dn_1, dn_2, \cdots$ ずつ系に入るとすれば

$$dU = d'q + d'w + \sum_i \mu_i dn_i \tag{1.6.3}$$

ただし，μ_i は物質 i の化学ポテンシャルである．この式が開いた系の熱力学第

1) (1.5.35) の第 2 式では，κ_T の値を正にするため，右辺に − がついている．

1法則の式である．(1.5.15) にしたがって，$d'q = TdS$, $d'w = -PdV$ とすると，(1.6.3) は

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \qquad (1.6.4)$$

すなわち，開いた系では，U の変数として，S，V の他に，$n_1, n_2, \cdots$ が加わるのである．$U(S, V, n_1, n_2, \cdots)$ の全微分は

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j(j\neq i)} dn_i \qquad (1.6.5)$$

(1.6.4) と (1.6.5) を比較して

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i} = T \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i} = -P \qquad (1.6.6)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j(j\neq i)} \qquad (1.6.7)$$

次に

$$H = U + PV \qquad dH = dU + VdP + PdV$$

に (1.6.4) を用いると，開いた系での (1.5.19) は

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \qquad (1.6.8)$$

同様に，開いた系での (1.5.20) と (1.5.21) は

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \qquad (1.6.9)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \qquad (1.6.10)$$

$H(S, P, n_1, n_2, \cdots)$，$A(T, V, n_1, n_2, \cdots)$ および $G(T, P, n_1, n_2, \cdots)$ の全微分と (1.6.8) ～ (1.6.10) を比較すると

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,n_i} = T \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,n_i} = V \qquad (1.6.11)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,n_i} = -S \qquad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n_i} = -P \qquad (1.6.12)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} = -S \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} = V \qquad (1.6.13)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_j(j\neq i)} \qquad \mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j(j\neq i)} \qquad (1.6.14)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j(j\neq i)} \tag{1.6.15}$$

(1.6.6) の第 1 式を V で，第 2 式を S で偏微分して，右辺同士を等置すると

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,n_i} = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,n_i} \tag{1.6.16}$$

(1.6.11) ～ (1.6.13) および (1.6.16) は，閉じた系の式 (1.5.22) ～ (1.5.24) および (1.5.25) に添字 n_i を付加した式である．同様に (1.5.26) ～ (1.5.28) に添字 n_i をつければ開いた系の式が得られる．

［**例題 1.3**］　次の式を導け．

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,n_i} \tag{1.6.17}$$

［**解**］　(1.3.11)，(1.6.4) より

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n_i} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,n_i}$$

［**例題 1.4**］　気相 g と液相 l のそれぞれに物質 1 と 2 が存在しており，定温定圧で液相と気相から成る全系が平衡にあるとき，各成分の化学ポテンシャルが相間で等しい，すなわち

$$\mu_1^{(g)} = \mu_1^{(l)} \qquad \mu_2^{(g)} = \mu_2^{(l)} \tag{1.6.18}$$

が成立することを示せ．

［**解**］　気相と液相のギブズエネルギーをそれぞれを $G^{(g)}$，$G^{(l)}$ とすると，全系のギブズエネルギーは

$$G = G^{(g)} + G^{(l)}$$

いま，T，P を一定に保ったまま，成分 1 の微小量 δn_1 mol を液相から気相に移す仮想変化を考えると，それに伴う G の変化は (1.6.10) から

$$\delta G = \delta G^{(g)} + \delta G^{(l)} = \mu_1^{(g)}\delta n_1 - \mu_1^{(l)}\delta n_1 = (\mu_1^{(g)} - \mu_1^{(l)})\,\delta n_1 \tag{1.6.19}$$

ところで，全系は定温定圧で平衡であるから，$G = \min$ である．よって，$\delta G = 0$ でなければならない．よって，上式から

$$\mu_1^{(g)} = \mu_1^{(l)}$$

が得られる．同様に，成分 2 についても

$$\mu_2^{(g)} = \mu_2^{(l)}$$

この例題の解と同様に考えて，一般に多成分系では，相 α と β が定温定圧で平衡にあるとき，各成分 i の化学ポテンシャルが相間で等しいことがわかる．すなわち

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)} \qquad i = 1, 2, \cdots \tag{1.6.20}$$

また，T，P 一定の自発変化では，$\Delta G < 0$ であるから，相 α から β に成分 1 が自発的に移るためには，(1.6.19) に当たる式から $\delta G = (\mu_1^{(\beta)} - \mu_1^{(\alpha)})\delta n_1 < 0$，すなわち $\mu_1^{(\alpha)} > \mu_1^{(\beta)}$ でなければならない．すなわち，T，P 一定では，μ が高い相から低い相に物質が移動する．μ が化学ポテンシャルといわれるのはこのためである．なお，定温定積では 2 相 α，β の平衡条件は $\delta A = \delta A^{(\alpha)} + \delta A^{(\beta)} = 0$ である．(1.6.9) を用いて，上と同様な考察を行うと，この場合にも (1.6.20) が成立することがわかる．すなわち，2 相が定温定積で平衡にあるときにも，各相の化学ポテンシャルが相間で等しい．

ギブズエネルギーは示量性の状態量であるから，定温定圧で各成分の量を λ 倍すると，その量も λ 倍となる．すなわち

$$G(T, P, \lambda n_1, \lambda n_2, \cdots) = \lambda G(T, P, n_1, n_2, \cdots) \tag{1.6.21}$$

上式の両辺を λ で偏微分すると

$$G(T, P, n_1, n_2, \cdots) = \sum_i \left[\frac{\partial G(T, P, \lambda n_1, \lambda n_2, \cdots)}{\partial(\lambda n_i)}\right]_{T, P, n_j(j\neq i)} n_i$$

上式で $\lambda = 1$ とおくと，(1.6.15) を考慮して

$$G = \sum_i n_i \mu_i \tag{1.6.22}$$

特に成分の数が一つ (純物質) のときは，上式は

$$G = n\mu \tag{1.6.23}$$

となる．すなわち，純物質の化学ポテンシャルは単位物質量 (1 mol) 当たりのギブズエネルギーに等しい．

(1.6.22) の全微分をとると

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i$$

定温定圧では，(1.6.10) は $dG = \sum_i \mu_i dn_i$ となるから

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \qquad (T, P = \text{const}) \tag{1.6.24}$$

これを**ギブズ-デュエム** (Duhem) **の式**という．

次に，理想気体の化学ポテンシャルを導いておこう．

(1.5.24) の第 2 式

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \tag{1.6.25}$$

の両辺を温度一定で P_1 から P_2 まで積分すると，理想気体では

$$\Delta G = G(T, P_2) - G(T, P_1) = \int_{P_1}^{P_2} V\,dP = \int_{P_1}^{P_2} \frac{nRT}{P}\,dP = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$G(T, P_2) = G(T, P_1) + nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

上式の両辺を n で割ると，上で述べたように，1 mol 当たりのギブズエネルギーは化学ポテンシャルに等しいから

$$\mu(T, P_2) = \mu(T, P_1) + RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

標準状態[1] の圧力を $P^\ominus$ として $P_1 = P^\ominus, P_2 = P, \mu(T, P^\ominus) = \mu^\ominus(T)$ とすれば

$$\mu(T, P) = \mu^\ominus(T) + RT \ln(P/P^\ominus) \tag{1.6.26}$$

$\mu^\ominus(T)$ は標準状態 ($P = P^\ominus$) における化学ポテンシャルで**標準化学ポテンシャル** (standard chemical potential) と呼ばれる．上式は $P^\ominus = 1\,\text{bar}$ とすれば次式のようになる．

$$\mu(T, P) = \mu(T, 1\,\text{bar}) + RT \ln(P/\text{bar}) \quad \text{理想気体} \tag{1.6.27}$$

理想気体を混合したとき，各成分気体が容器の中でそれぞれが単独で存在する場合と同じ振る舞いをするとき，そのような混合物を理想混合気体という．混合気体はそれを構成する各分子の実体積が無視されるとともに，同種分子間だけでなく異種分子間でも相互作用が無視されるとき理想混合気体となる．理

1) IUPAC の規約では，通常，標準状態として圧力 (= 1 bar) のみを指定し，温度は指定しない (特に温度を指定する場合には，25 ℃ (298.15 K) を使うことが多い)．よって，$P^\ominus = 1\,\text{bar}$ である．以前の規約では，$P^\ominus = 1\,\text{atm}$ であった．1 atm = 1.01325 bar であるから，新旧の規約にはわずかな違いがある．

想混合気体において，i 番目の理想気体（分圧 P_i）の化学ポテンシャルは

$$\mu_i(T, P_i) = \mu_i^{\ominus}(T) + RT\ln(P_i/P^{\ominus}) \quad \text{理想混合気体} \qquad (1.6.28)$$

で表される[1)]．ただし，$\mu_i^{\ominus}(T)$ は純粋な理想気体 i の標準化学ポテンシャルである．

最後に，後に使う式を示しておく．1 成分系において次式が成立する（問題 1.5）．

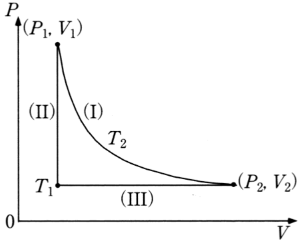
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial \rho}\right)_T = \frac{1}{\rho^2 \kappa_T} \qquad (1.6.29)$$

ただし $\rho = n/V$ はモル密度，κ_T は (1.5.35) で導入した等温圧縮率で

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{\rho}{n}\left(\frac{\partial (n/\rho)}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T \qquad (1.6.30)$$

問　題

1.1　右図のように，理想気体を，(I) 温度 T_2 一定で，$(P_1, V_1) \to (P_2, V_2)$，(II) $(P_1, V_1) \to (P_2, V_1)$，ただし，$(P_2, V_1)$ における温度を T_1 とする，(III) $(P_2, V_1) \to (P_2, V_2)$ のように状態変化させるとする．



(a) (I), (II), (III) の各過程において，気体が外界から吸収する熱量と外界からされる仕事を求めよ．

(b) 上の結果を用いて，理想気体では

$$C_P - C_V = nR \qquad (1)$$

が成り立つことを示せ．また，この式を (1.3.15) から導け．

1.2　前問の (1) 式を用いて，理想気体の断熱変化について

$$PV^{\gamma} = \text{const} \qquad \gamma \equiv C_P/C_V \qquad (2)$$

が成立することを示せ．ただし，C_V は温度に依存しないものとする．

---

1) 理想混合気体では，混合に伴う体積変化や内部エネルギー変化はない．ただし，混合に伴うエントロピー変化はある（巻末参考書 (18) 参照）．理想混合気体については，§ 8.1 (p.182) でも詳しく論じる．

1.3　定圧で温度 $T_\mathrm{A}, T_\mathrm{B}$ の二つの等しい物体 A, B を接触させて平衡状態にした．この過程のエントロピー変化 ΔS を求め，$\Delta S > 0$ であることを示せ．ただし，物体の定圧熱容量は温度によらないものとする．

1.4　n mol の理想気体を定温不可逆膨張させて体積を 2 倍にした．$\Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta A$ および ΔG を求めよ．

1.5　1 成分系において，(1.6.29) 式，$(\partial\mu/\partial\rho)_T = 1/(\rho^2\kappa_T)$ が成立することを示せ．

2 古典力学の基礎

§1.1 で述べたように，歴史的には古典力学に基礎を置く古典統計力学が量子力学の登場によって量子統計力学に置き換えられた．ただし，古典統計力学が十分な精度で成り立つ場合も多い．したがって，本書では，必要に応じて，古典力学と量子力学に基づく取り扱いを併用する．そのために，この章と次章で古典力学と量子力学の基礎概念をまとめておく．この章では，ニュートン (Newton) の運動方程式を一般化したハミルトン (Hamilton) の正準運動方程式とその応用について述べることにする．詳しい解説については，解析力学の本[1)] を参照されたい．

§2.1　古典力学－ハミルトンの正準運動方程式

N 個の質点系を考える．i 番目の質点の質量と位置をそれぞれ m_i，$\boldsymbol{r}_i\,(x_i, y_i, z_i)$，質点にはたらく力を $\boldsymbol{F}_i$ とすれば，ニュートンの運動方程式は

$$m_i \frac{d^2\boldsymbol{r}_i}{dt^2} = \boldsymbol{F}_i \qquad i = 1, 2, \cdots, N \qquad (2.1.1)$$

力がポテンシャル $V(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N, t)$ から導かれる場合

$$\boldsymbol{F}_i = -\frac{\partial V}{\partial \boldsymbol{r}_i} \qquad (2.1.2)$$

質点の位置座標の表記を $(x_1, y_1, z_1) \to (x_1, x_2, x_3)$，$(x_2, y_2, z_2) \to (x_4, x_5, x_6), \cdots$ のように変更すると，ポテンシャルは $V(x_1, x_2, \cdots, x_f, t)$ となる．ただし，f は自由度で $3N$ である．また，$dx_i/dt = \dot{x}_i$，$d^2x_i/dt^2 = \ddot{x}_i$ とすると，(2.1.1)，(2.1.2) から

$$m_i\ddot{x}_i = -\frac{\partial V}{\partial x_i} \qquad i = 1, 2, \cdots, f \quad (f = 3N) \qquad (2.1.3)$$

---

1) 例えば，巻末参考書(19)，(20)．

なお，上式で $m_1 = m_2 = m_3$, $m_4 = m_5 = m_6, \cdots$ とした．質点の運動量

$$p_i = m_i \dot{x}_i \tag{2.1.4}$$

を用いると，(2.1.3)は

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial V}{\partial x_i} \qquad i = 1, 2, \cdots, f \tag{2.1.5}$$

一般に，運動エネルギー K とポテンシャルエネルギー V の差を**ラグランジュ関数** (Lagrange function) L という．すなわち

$$L \equiv K - V \tag{2.1.6}$$

上の質点系の例では

$$L = \sum_{i=1}^{f} \frac{1}{2} m_i \dot{x}_i^2 - V(x_1, x_2, \cdots, x_f, t) \tag{2.1.7}$$

いま，$x_i, \dot{x}_i, t$ を独立変数と考えて[1)]，$L(x_1, x_2, \cdots, x_f,\ \dot{x}_1, \dot{x}_2, \cdots, \dot{x}_f,\ t)$ とし，上式の両辺を $\dot{x}_i$ で偏微分すると

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} = m_i \dot{x}_i = p_i \tag{2.1.8}$$

$$K = \sum_{i=1}^{f} \frac{1}{2m_i} p_i^2 \tag{2.1.9}$$

となる．

ここで，新しい関数

$$H = K + V \tag{2.1.10}$$

を導入する．H は全エネルギーに相当する．(2.1.9)から K は p_i の関数であるから，H では独立変数を $x_i, \dot{x}_i, t$ の代わりに x_i, p_i, t とする．すなわち，$H(x_1, x_2, \cdots, x_f,\ p_1, p_2, \cdots, p_f,\ t)$ と考える[2)]．このとき，(2.1.10)，(2.1.9)，(2.1.8) および (2.1.5) から

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{\partial K}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m_i} = \dot{x}_i \tag{2.1.11}$$

---

1) 時刻 t における質点系の運動状態は各質点の位置と速度(または運動量)で指定される．そこで，$x_i, \dot{x}_i, t$ を独立変数と考える．

2) 外力がはたらかないとき，運動量については保存則が成り立つが，速度についてはそれが成立しないので，運動量の方がより基本的な物理量である．

$$\frac{\partial H}{\partial x_i} = \frac{\partial V}{\partial x_i} = -\dot{p}_i \qquad (2.1.12)$$

これらの式において，$\dot{x}_i = dx_i/dt,\ \dot{p}_i = dp_i/dt$ と書くと

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \qquad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x_i} \qquad (2.1.13)$$

これらの式では，質点の位置が直交座標 $x_1, x_2, \cdots, x_f$ で表されているが，直交座標の代わりに，極座標などの一般の座標 $q_1, q_2, \cdots, q_f$ で表される場合にも，上と同じ形の式が成立することが示される[1]．すなわち，$H(q_1, q_2, \cdots, q_f, p_1, p_2, \cdots, p_f,\ t)$ において[2]

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \qquad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \qquad i = 1, 2, \cdots, f \qquad (2.1.14)$$

が成り立つ．ただし，この場合 p_i は，(2.1.8) に対応して

$$p_i \equiv \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \qquad (2.1.15)$$

で定義される**一般化運動量** (generalized momentum) である．(2.1.14) をハミルトンの**正準運動方程式** (canonical equation of motion)，一対の変数 q_i，p_i を互いに**正準共役な変数** (canonically conjugate variables) という．また，H を**ハミルトン関数** (Hamiltonian function) と呼ぶ．

以上のように，**一般化座標** (generalized coordinates) $q_i\ (i = 1, 2, \cdots, f)$ に基づき，q_i によって形が変わらない運動方程式を適用する力学を**解析力学** (analytical dynamics) という．ニュートンの運動方程式は基本的には直交座標系で表されており，極座標系などの他の座標系に変換すると形が変わってしまう．これに対し，解析力学では運動の法則が座標系によらない形で表現されるので，運動の性質が理解しやすくなる．

---

1) p.27 脚注 1)の文献参照.

2) 一般に，H は $H \equiv \sum_{i=1}^{f} p_i \dot{q}_i - L$ で定義される．ただし，x と q の関係式に t があらわに含まれず ($x_i = x_i(q_1, q_2, \cdots, q_f)$)，また，$V$ が $V(q_1, q_2, \cdots, q_f, t)$ の形の関数になり，$\dot{q}_1, \dot{q}_2, \cdots, \dot{q}_f$ を含まないときには，(2.1.10)の式 $H = K + V$ が成立する (p.27 脚注 1)の文献参照)．通常の系では，これらの条件は満足される．

次に H の時間変化を計算してみよう．p_i, q_i は t の関数であるから，(2.1.14) を用いて

$$\frac{d}{dt}H(q_1(t), q_2(t), \cdots, q_f(t),\ p_1(t), p_2(t), \cdots, p_f(t),\ t)$$
$$=\sum_{i=1}^{f}\left(\frac{\partial H}{\partial q_i}\frac{dq_i}{dt}+\frac{\partial H}{\partial p_i}\frac{dp_i}{dt}\right)+\frac{\partial H}{\partial t}=\sum_{i=1}^{f}\left(\frac{\partial H}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i}-\frac{\partial H}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial q_i}\right)+\frac{\partial H}{\partial t}=\frac{\partial H}{\partial t} \tag{2.1.16}$$

よって，H に t があらわに含まれない ($H = H(q_1, q_2, \cdots, q_f,\ p_1, p_2, \cdots, p_f)$) ときには

$$\frac{dH}{dt}=0 \tag{2.1.17}$$

となり，$H = K + V$ は時間変化しない．すなわち，全エネルギーが一定である．これは，保存力の作用のもとで運動する質点系における力学的エネルギー保存の法則に相当する．

§2.2　古典力学－2, 3 の例

この節では，まず，ハミルトンの正準運動方程式の応用例として，中心力のもとで平面上を運動する質点を取り上げる．次に，後の応用を考えて，調和振動子と 2 原子分子の運動を古典力学で扱うことにする．

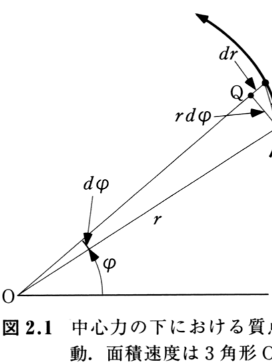


図 2.1　中心力の下における質点の運動．面積速度は 3 角形 OPQ の面積 $=(1/2)\,r^2 d\varphi$ の時間変化 $(1/2)\,r^2 d\varphi/dt$ である．

(a) 中心力のもとで平面上を運動する質点

中心力のポテンシャルを $V(r)$ とする．質点の位置を極座標で表すと，**図 2.1** から

$$(ds)^2=(dr)^2+(r\,d\varphi)^2$$

となる[1]（脚注次頁）．この式を用いると，質点の運動エネルギーとラグランジュ関数は

$$K = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m\left(\frac{ds}{dt}\right)^2 = \frac{1}{2}m(\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2) \tag{2.2.1}$$

$$L = K - V = \frac{1}{2}m(\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2) - V(r) \tag{2.2.2}$$

(2.1.15) から

$$p_r = m\dot{r} \qquad\qquad p_\varphi = mr^2\dot{\varphi} \tag{2.2.3}$$

(2.2.1) と (2.2.3) から

$$H = K + V = \frac{1}{2m}\left(p_r{}^2 + \frac{p_\varphi{}^2}{r^2}\right) + V(r) \tag{2.2.4}$$

H に t はあらわに含まれていないので，全エネルギーは一定である．

次に，ハミルトンの運動方程式 (2.1.14) を上の H に適用すると

$$\frac{dr}{dt} = \frac{p_r}{m} \qquad\qquad \frac{dp_r}{dt} = \frac{p_\varphi{}^2}{mr^3} - \frac{\partial V}{\partial r} \tag{2.2.5}$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{p_\varphi}{mr^2} \qquad\qquad \frac{dp_\varphi}{dt} = 0 \tag{2.2.6}$$

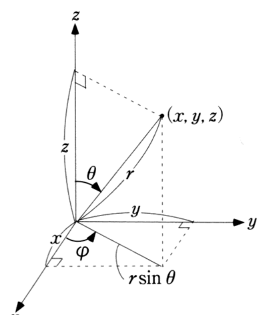
(2.2.3) と (2.2.5) の第 2 式から

$$m\ddot{r} = mr\dot{\varphi}^2 - \frac{\partial V}{\partial r} \tag{2.2.7}$$

この式はよく知られている，r 方向の運動を与える式である ($mr\dot{\varphi}^2$ は回転運動に伴う中心力)．また (2.2.3) と (2.2.6) の第 2 式から

---

1) 図 2.1 は 2 次元の場合である．右図に示すように，3 次元の直交座標と極座標の関係は
$x = r\sin\theta\cos\varphi$, $y = r\sin\theta\sin\varphi$, $z = r\cos\theta$
となる．なお，極座標における体積素片は
$d\boldsymbol{r} = r^2 dr\sin\theta\, d\theta\, d\varphi$.



極座標

$$\frac{d}{dt}(r^2\dot{\varphi}) = 0 \tag{2.2.8}$$

となるから $r^2\dot{\varphi}$ は一定である．よって中心力の下では面積速度 $= (1/2)r^2\dot{\varphi}$ が一定となる．これは太陽からの中心力（万有引力）を受けている惑星の運動において成り立つケプラー（Kepler）の第 2 法則に相当する．

(b) 調和振動子

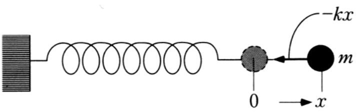


図 2.2 バネに固定された質量 m の質点

図 2.2 はバネにつながれた質量 m の質点である．質点を平衡位置（$x=0$）から x の位置まで移動すると，質点はバネによって $-kx$ の力を受けるとする[1)]．ただし k はバネ定数である．質点をバネの力（$-kx$）に抗して平衡位置（$x=0$）から x まで移動させるのに要する仕事は

$$W = \int_0^x kx\,dx = \frac{1}{2}kx^2$$

であるが，この仕事は，質点が x においてもつ，位置エネルギー（ポテンシャルエネルギー）に相当する．すなわち

$$V = \frac{1}{2}kx^2 \tag{2.2.9}$$

よって，ラグランジュ関数は

$$L = K - V = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 - \frac{kx^2}{2} \tag{2.2.10}$$

x に対応する運動量は (2.1.15) より

$$p_x = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = m\dot{x} \tag{2.2.11}$$

ハミルトン関数は

$$H = K + V = \frac{1}{2m}p_x{}^2 + \frac{kx^2}{2} \tag{2.2.12}$$

---

1) 力が変位 x に比例するこの関係は x が小さいときはよく成立する．

(2.1.14) よりハミルトンの運動方程式は

$$\dot{x} = \frac{p_x}{m} \qquad \dot{p}_x = -kx \tag{2.2.13}$$

これらの式から

$$m\ddot{x} = -kx \tag{2.2.14}$$

これはバネにつながれた質点に対するニュートンの運動方程式に他ならない．

この式の解はよく知られているように，単振動（または調和振動）で

$$x = a\cos\omega t \tag{2.2.15}$$

となる[1]．ただし a は振幅，ω は角振動数(振動数 ν の 2π 倍)

$$\omega = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{m}} \tag{2.2.16}$$

である．なお，H に t があらわに含まれていないので，全エネルギー H は一定である．

実際，(2.2.12)，(2.2.15) から

$$H = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + \frac{kx^2}{2} = \frac{1}{2}(ma^2\omega^2\sin^2\omega t + m\omega^2 a^2\cos^2\omega t) = \frac{ma^2\omega^2}{2} \tag{2.2.17}$$

(c) 2 体問題

質量 m_1，m_2 の 2 個の粒子（位置 $\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2$）が両者の距離 r に依存するポテンシャル $V(r)$ の下で運動している場合を考える（**図 2.3 (a)**）．図で

$$\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1 \tag{2.2.18}$$

は粒子間の相対座標，G は m_1，m_2 の重心である．原点から G への位置ベクトルを $\boldsymbol{R}(X, Y, Z)$ とすると

$$\boldsymbol{R} = \frac{m_1\boldsymbol{r}_1 + m_2\boldsymbol{r}_2}{m_1 + m_2} \tag{2.2.19}$$

となる[2]．上の二つの式から

---

1) (2.2.15) は，$x = a$ の位置までバネを伸ばして運動を開始した場合の式である．実際，$t = 0$ で $x = a$，$\dot{x} = 0$ である．

2) 一般に質量 $m_1, m_2, \cdots$ の質点が $\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots$ の位置に分布しているとき，質点系の重心の位

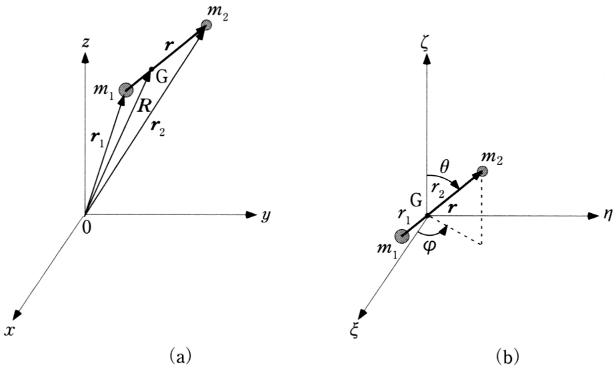


図 2.3 2個の質点の運動. (a) 一般の座標, (b) 重心Gを原点とする座標

$$\boldsymbol{R} = \frac{m_1\boldsymbol{r}_1 + m_2(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{r}_1)}{m_1+m_2} = \boldsymbol{r}_1 + \frac{m_2\boldsymbol{r}}{m_1+m_2}$$

$$= \frac{m_1(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}) + m_2\boldsymbol{r}_2}{m_1+m_2} = \boldsymbol{r}_2 - \frac{m_1\boldsymbol{r}}{m_1+m_2}$$

であるから

$$\boldsymbol{r}_1 = \boldsymbol{R} - \frac{m_2}{m_1+m_2}\boldsymbol{r} \qquad \boldsymbol{r}_2 = \boldsymbol{R} + \frac{m_1}{m_1+m_2}\boldsymbol{r} \tag{2.2.20}$$

となる. 全系の運動エネルギーは, 上式を用いて

$$K = \frac{1}{2}m_1\dot{\boldsymbol{r}}_1^2 + \frac{1}{2}m_2\dot{\boldsymbol{r}}_2^2 = \frac{m_1}{2}\left(\dot{\boldsymbol{R}} - \frac{m_2}{m_1+m_2}\dot{\boldsymbol{r}}\right)^2 + \frac{m_2}{2}\left(\dot{\boldsymbol{R}} + \frac{m_1}{m_1+m_2}\dot{\boldsymbol{r}}\right)^2$$

$$= \frac{m_1+m_2}{2}\dot{\boldsymbol{R}}^2 + \frac{m_1m_2^2}{2(m_1+m_2)^2}\dot{\boldsymbol{r}}^2 + \frac{m_2m_1^2}{2(m_1+m_2)^2}\dot{\boldsymbol{r}}^2$$

$$= \frac{m_1+m_2}{2}\dot{\boldsymbol{R}}^2 + \frac{m_1m_2}{2(m_1+m_2)}\dot{\boldsymbol{r}}^2$$

となる. よって

$$K = \frac{1}{2}M\dot{\boldsymbol{R}}^2 + \frac{1}{2}\mu\dot{\boldsymbol{r}}^2 \tag{2.2.21}$$

である. ただし

置は $\boldsymbol{R} = \sum_i m_i\boldsymbol{r}_i / \sum_i m_i$ で与えられる.

$$M = m_1 + m_2 \qquad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{2.2.22}$$

で，Mは全系の質量である．また，μは**換算質量**（reduced mass）と呼ばれる．(2.2.21) の右辺第 1 項は全系の並進運動のエネルギー（全質量が重心に集中したとみなされる分子の並進運動のエネルギー）である．第 2 項は二つの粒子の相対運動のエネルギーで，粒子間距離の変化に伴うエネルギー（振動のエネルギー）とベクトル$\boldsymbol{r}$の方向の変化に伴うエネルギー（回転エネルギー）を含む．次に振動と回転のエネルギーを分離しよう．

図 2.3 (b) に重心を原点とする座標系で粒子の位置を示す．図で粒子 2 の位置を極座標で表すと，$(\xi_2, \eta_2, \zeta_2) = (r_2 \sin\theta\cos\varphi, r_2\sin\theta\sin\varphi, r_2\cos\theta)$ である（p.31 脚注 1）参照）．同様に粒子 1 の位置は，$(\xi_1, \eta_1, \zeta_1) = (-r_1\sin\theta\cos\varphi, -r_1\sin\theta\sin\varphi, -r_1\cos\theta)$ となる．よって$\boldsymbol{r}$の成分は，$r = r_1 + r_2$ に注意して

$$\boldsymbol{r} = (\xi_2 - \xi_1, \eta_2 - \eta_1, \zeta_2 - \zeta_1) = (r\sin\theta\cos\varphi, r\sin\theta\sin\varphi, r\cos\theta)$$

上の 3 成分をtで微分して

$$\begin{aligned}\dot{\boldsymbol{r}} = (&\dot{r}\sin\theta\cos\varphi + r\dot{\theta}\cos\theta\cos\varphi - r\dot{\varphi}\sin\theta\sin\varphi,\\ &\dot{r}\sin\theta\sin\varphi + r\dot{\theta}\cos\theta\sin\varphi + r\dot{\varphi}\sin\theta\cos\varphi,\ \dot{r}\cos\theta - r\dot{\theta}\sin\theta)\end{aligned}$$

右辺の各成分を 2 乗して加え合わせると

$$\dot{\boldsymbol{r}}^2 = \dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2 + r^2\dot{\varphi}^2\sin^2\theta \tag{2.2.23}$$

となる[1]．この式を用いると，相対運動のエネルギーは

$$\frac{1}{2}\mu\dot{\boldsymbol{r}}^2 = \frac{1}{2}\mu\dot{r}^2 + \frac{1}{2}I(\dot{\theta}^2 + \dot{\varphi}^2\sin^2\theta) \tag{2.2.24}$$

ただし

$$I = m_1 {r_1}^2 + m_2 {r_2}^2 = \mu r^2 \tag{2.2.25}$$

は慣性モーメントである[2]．(2.2.24) の第 1 項は粒子間距離の変化$\dot{r}$に依存する粒子の振動エネルギー，第 2 項は配向の変化$(\dot{\theta}, \dot{\varphi})$に基づく回転エネルギー

1）成分の 2 乗の和において，例えば，$\dot{r}^2$の項は
$(\sin^2\theta\cos^2\varphi + \sin^2\theta\sin^2\varphi + \cos^2\theta)\dot{r}^2 = (\sin^2\theta + \cos^2\theta)\dot{r}^2 = \dot{r}^2$ となる．$\dot{r}r\dot{\theta}$のような交差項は互いに打ち消し合う．

2）(2.2.25) の最右辺は $r_1 = m_2 r/(m_1 + m_2), r_2 = m_1 r/(m_1 + m_2)$ を用いて得られる．

である．粒子間のポテンシャルエネルギーを $V(r)$ とすると，(2.2.21) と (2.2.24) より

$$L = K - V$$

$$= \frac{1}{2}M(\dot{X}^2 + \dot{Y}^2 + \dot{Z}^2) + \frac{1}{2}\mu\dot{r}^2 + \frac{1}{2}I(\dot{\theta}^2 + \dot{\varphi}^2\sin^2\theta) - V(r) \quad (2.2.26)$$

また，(2.1.15) から $X, Y, Z, r, \theta, \varphi$ に共役な運動量は

$$p_X = M\dot{X} \quad p_Y = M\dot{Y} \quad p_Z = M\dot{Z} \quad (2.2.27)$$

$$p_r = \mu\dot{r} \qquad p_\theta = I\dot{\theta} \quad p_\varphi = (I\sin^2\theta)\dot{\varphi} \quad (2.2.28)$$

さらに，(2.2.26) ～ (2.2.28)から，全エネルギー $H = K + V$ は

$$H = \frac{1}{2M}(p_X{}^2 + p_Y{}^2 + p_Z{}^2) + \frac{1}{2I(r)}\left(p_\theta{}^2 + \frac{1}{\sin^2\theta}p_\varphi{}^2\right) + \left\{\frac{1}{2\mu}p_r{}^2 + V(r)\right\} \quad (2.2.29)$$

上式の第 1 項は粒子 (重心) の並進運動エネルギー，第 2 項は回転運動のエネルギー，第 3 項は $V(r)$ のポテンシャルの下での振動のエネルギーである．

問　　題

2.1 力がポテンシャルから導かれる場合，**ラグランジュの運動方程式**

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \qquad i = 1, 2, \cdots, f \quad (1)$$

が成り立つ．t が固定しているとして，以下の問に答えよ．

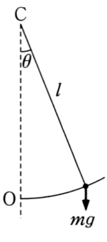
(a) (1) を用いて，$H = \sum_{i=1}^{f} p_i\dot{q}_i - L(q_1, q_2, \cdots, q_f,\ \dot{q}_1, \dot{q}_2, \cdots, \dot{q}_f,\ t)$ の微小変化が

$$dH = \sum_{i=1}^{f}(\dot{q}_i dp_i - \dot{p}_i dq_i) \quad (2)$$

となることを示せ．

(b) (2)式を用いてハミルトンの正準方程式を導け．ただし，$q_1, q_2, \cdots, q_f,\ p_1, p_2, \cdots, p_f, t$ を独立変数とする．

2.2 単振り子において，糸が鉛直方向と θ の角度をなすとする (右図)．



(a) ハミルトンの正準方程式を用いて，θ の運動方程式を導け．

(b) 前問のラグランジュの運動方程式 (1) を用いて，θ の運動方程式を導け．

2.3 エネルギー，角運動量などの力学量は $q_1, q_2, \cdots, q_f,\ p_1, p_2, \cdots, p_f,\ t$ の関数として表される．いま，二つの力学量 $u(q_1,\cdots, q_f, p_1, \cdots, p_f, t)$, $v(q_1,\cdots, q_f, p_1, \cdots, p_f, t)$ から

$$[u, v] \equiv \sum_{i=1}^{f}\left(\frac{\partial u}{\partial q_i}\frac{\partial v}{\partial p_i} - \frac{\partial u}{\partial p_i}\frac{\partial v}{\partial q_i}\right) \tag{3}$$

を定義し，**ポワソンの括弧式** (Poisson's bracket expression) という．ある力学量を F とすると

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + [F, H] \tag{4}$$

が成立することを示せ．また，この式を用いて，全エネルギー H が t をあらわに含まないときは全エネルギーは時間変化しないことを示せ．

3 量子力学の基礎

この章では，量子力学の発端を述べた後，基本方程式であるシュレーディンガー (Schrödinger) 方程式を導入し，2，3 の例を取り上げて，方程式の解の性質を論じる．次いで，後の章の準備のため，系の固有状態と一般的状態，同種粒子の同等性などを含む，量子力学の基礎概念を説明する．紙数の関係で要点だけを述べたので，詳細については量子力学または量子化学の本を参照されたい[1]．なお，§3.7 では理想気体を例にして，マクロな系における量子状態の数を論じる．また，§3.8 では量子状態の数について量子力学と古典力学の関係を述べる．これらの結果は次章以下の統計力学の議論で用いる．量子力学の知識をもつ読者は §3.1 ～ 3.6 を省略しても差し支えない．

§3.1 量子力学の誕生

古典力学の対象はわれわれが日常接することができるマクロな物体である．このような物体の運動はニュートンの運動方程式によって解釈できる．ところが 19 世紀末になって原子·分子などのミクロな粒子が研究対象になると，それらの粒子には古典力学が適用できないことがわかった．そこでつくられたのが**量子力学** (quantum mechanics) である．

古典力学では，エネルギーは連続的な値をとると考えられてきた．これに対し，プランクは空洞輻射 (黒体輻射) の観測結果を解析した結果，「エネルギーは不連続な値をとり得る」ことを提唱した (1900)．不連続エネルギーの単位が，有名なプランクの定数

$$h = 6.62607 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\,s} \tag{3.1.1}$$

である．

1905 年，アインシュタイン (Einstein) は，光電効果の現象 (固体に短波長

---

1) 例えば，巻末参考書 (21) ～ (23) 参照．

の光を照射すると電子が放出される現象）を説明するためには，古典電磁気学では波（電磁波）と考えられてきた光はエネルギー

$$E = h\nu \tag{3.1.2}$$

をもつ粒子（**光量子**(light quantum)，または**光子**(photon)）と考えなければならないことを示した．ただし，ν は光を波と考えたときの振動数である．ところが，光の回折や干渉の現象は以前から波動論で説明されており，粒子説では説明できない．したがって，光は粒子性と波動性の両方の性質をもつものといわざるを得ない．

原子中の電子が原子核のまわりで一定のエネルギーをもつ軌道を占めるのは，不連続エネルギーが存在するためである．例えば，水素原子中の電子は不連続な E_1（最低エネルギー），$E_2, E_3, \cdots$ のエネルギー準位を占める．1913 年，ボーア (Bohr) はこれらの軌道のエネルギーを求め，(3.1.2) を適用して，E_j 準位の電子が E_i 準位に移ると

$$E_i - E_j = h\nu \tag{3.1.3}$$

に相当する振動数の光が吸収（$E_i > E_j$ の場合），または放出（$E_i < E_j$ の場合）されることを示した．

アインシュタインによって，古典物理学で波（電磁波）と考えられてきた光が粒子性をもつことが明らかになったが，逆に今まで粒子とされてきた電子などが波動性をもつことはないのだろうか．1924 年，ド・ブロイ (de Broglie) は，一般に運動している物体は粒子性と波動性とをもっていて，粒子としての運動量 p と波としての波長 λ の間に

$$p = \frac{h}{\lambda} \tag{3.1.4}$$

の関係（**ド・ブロイの関係**）があると提唱した．上式で $p = mv$ とすると，質量 m が大きいマクロな物体では $\lambda(=h/(mv))$ が無視できるため，波動性が現れないが，m が微小のミクロな粒子では波動性が顕著に現れるのである．実際，電子が波動性をもつことは電子線の回折現象によって証明された．また，ボーアが求めた水素の不連続エネルギーをもつ軌道は，これらの軌道で電子が

定常波を形成することによって説明された[1)].

粒子と波動の二重性はハイゼンベルク (Heisenberg) の**不確定性原理** (uncertainty principle) によっても表される．この原理によると，粒子は波動性を伴うため，その位置と運動量を同時に正確に測定することは不可能である．すなわち，位置の測定値の不確定さを Δq，運動量の測定値の不確定さを Δp とすれば次式が成立する

$$\Delta q \Delta p \sim h \tag{3.1.5}$$

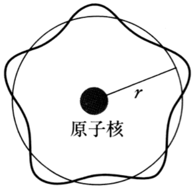
1926 年シュレーディンガーは，粒子性を伴う波が存在するというド・ブロイの説を発展させて，そのような波の運動を記述する波動方程式－シュレーディンガーの波動方程式－を提案した．一方，1925 年にハイゼンベルクは，ミクロな粒子の運動を記述するため，**行列力学** (matrix mechanics，物理量を行列で表現する力学) を創始した．その後，シュレーディンガーの**波動力学** (wave mechanics) と行列力学は同じ物理的内容を異なった表現で表していることが証明されて，量子力学の基礎が確立した．次節ではシュレーディンガーの波動方程式の概略を述べる．

§3.2　シュレーディンガーの波動方程式

(3.1.2) と (3.1.4) の左辺はそれぞれ粒子に関連するエネルギー E と運動量 p を，右辺はそれぞれ波に関連する振動数 ν と波長 λ を含んでいる．したがって，これらの式は粒子性と波動性を直接関連づける重要な式である．波動性を伴うミクロな粒子に適用されるシュレーディンガーの波動方程式は，古典

---

1) 原子核のまわりで電子が波として安定に存在するためには，定常波を形成していなければならない．すなわち，1 周の軌道の中に整数個の波長が含まれていることが必要である．よって，軌道の半径を r とすると，$2\pi r = n\lambda$ $(n = 1, 2, 3, \cdots)$ (右図参照，$n = 5$ の場合)．この式と (3.1.4) から $2\pi rp = nh$ $(n = 1, 2, 3, \cdots)$ が得られる．これは**ボーアの量子条件**である．ボーアは古典力学にこの量子条件をもち込むことで，水素原子の不連続エネルギーを得た．



原子核のまわりの電子の定常波

論における波動方程式に，(3.1.2) と (3.1.4) を手がかりとして粒子性をもち込むことによって導入することができる．その導入過程で，下の (3.2.2) と (3.2.9) の置き換えが要請される[1)]．以下にシュレーディンガーの波動方程式についてまとめておく．

ポテンシャル $V(\boldsymbol{r})$ の下で運動する質量 m の粒子のハミルトン関数は

$$H(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}) = \frac{1}{2m}(p_x{}^2 + p_y{}^2 + p_z{}^2) + V(\boldsymbol{r}) = E \qquad (3.2.1)$$

ただし，E は系の全エネルギーである．上式で

$$p_x \to \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} \quad p_y \to \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y} \quad p_z \to \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z} \quad \text{まとめて} \quad \boldsymbol{p} \to \frac{\hbar}{i}\nabla \qquad (3.2.2)^{2)}$$

の置き換えをすると

$$H\left(\boldsymbol{r}, \frac{\hbar}{i}\nabla\right) = -\frac{\hbar^2}{2m}\triangle + V(\boldsymbol{r}) = E \qquad (3.2.3)$$

上式で

$$\triangle \equiv \nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2 \qquad (3.2.4)$$

である．(3.2.3) から

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\triangle + V(\boldsymbol{r})\right\}\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r}) \qquad (3.2.5)$$

ただし，(3.2.3) の $\triangle$ は微分演算子であるから関数 $\psi(\boldsymbol{r})$ に作用する形にした．この式が**時間に依存しないシュレーディンガー方程式** (time-independent Schrödinger equation) である．この方程式を $\psi(\boldsymbol{r})$ が一価連続有限という条件の下に解くと，エネルギー固有値 E_n とそれに対応するエネルギー固有関数 $\psi_n(\boldsymbol{r})$ $(n = 1, 2, \cdots)$ が得られる．E_n は系の全エネルギーを測定したとき得られる測定値の一つであり，$\psi_n(\boldsymbol{r})$ はそのときの系の状態で，$|\psi_n(\boldsymbol{r})|^2 d\boldsymbol{r} = \psi_n(\boldsymbol{r})\psi_n{}^*(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}$ は粒子を $\boldsymbol{r} \sim \boldsymbol{r} + d\boldsymbol{r}$ の空間領域に見出す確率を表す[3)]．さて

---

1) 巻末参考書 (23) 参照.

2) $\hbar \equiv h/(2\pi)$, $\nabla \equiv (\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)$.

3) (3.2.5) において，解の一つを ψ' とするとその定数倍 $\psi = C\psi'$ も解である．そこで

$$\hat{H} \equiv H\left(\boldsymbol{r}, \frac{\hbar}{i}\nabla\right) = -\frac{\hbar^2}{2m}\triangle + V(\boldsymbol{r}) \tag{3.2.6}$$

とおくと，(3.2.5) は

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{3.2.7}$$

と表すことができる．$\hat{H}$ は**ハミルトン演算子** (Hamiltonian operator) または単に**ハミルトニアン**と呼ばれる．

ポテンシャルが時間にあらわに依存するとき，すなわち $V(\boldsymbol{r}, t)$ のときは，(3.2.5) の代わりに**時間に依存するシュレーディンガー方程式** (time-dependent Schrödinger equation)

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\triangle + V(\boldsymbol{r}, t)\right\}\Psi(\boldsymbol{r}, t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(\boldsymbol{r}, t)}{\partial t} \tag{3.2.8}$$

を適用しなければならない．上式は (3.2.3) において，(3.2.2) に加えて

$$E \rightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \tag{3.2.9}$$

の置き換えをすることによって得られる（もちろん，$V(\boldsymbol{r})$ は $V(\boldsymbol{r}, t)$ とする）．(3.2.7) の場合と同様に $\hat{H}$ を用いると，(3.2.8) を

$$\hat{H}\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \tag{3.2.10}$$

の形で表すことができる．上式の解 $\Psi(\boldsymbol{r}, t)$ は系の一般的状態を与える，量子力学の最も基本的な式である[1]．

今まで粒子が 1 個の系を取り扱ってきた．粒子が N 個の場合，各粒子の質量と運動量をそれぞれ m_i, $\boldsymbol{p}_i$ とすれば，ハミルトン関数は

$$H = \sum_{i=1}^{N}\frac{\boldsymbol{p}_i{}^2}{2m_i} + V(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N, t) \tag{3.2.11}$$

$\int|\psi(\boldsymbol{r})|^2 d\boldsymbol{r} = |C|^2\int|\psi'(\boldsymbol{r})|^2 d\boldsymbol{r} = 1$ の条件を付して未定定数 C を決定する．すなわち $C = 1\Big/\sqrt{\int|\psi'(\boldsymbol{r})|^2 d\boldsymbol{r}}$ とすると，$\int|\psi(\boldsymbol{r})|^2 d\boldsymbol{r} = 1$ となる．このようにして波動関数 ψ を決定する（波動関数を**規格化する** (normalize)）と全空間における粒子の存在確率が 1 となる．

1) 系の一般的状態と固有状態の関係については§3.4 で詳しく述べる．

ただし，V は N 粒子系のポテンシャルエネルギーである．ここで，(3.2.2) を拡張して

$$\boldsymbol{p}_i \to \frac{\hbar}{i} \nabla_i \tag{3.2.12}$$

とすれば，ハミルトニアンは

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\hbar^2}{2m_i} \triangle_i + V(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N, t) \tag{3.2.13}$$

となる．このとき，(3.2.10) の解として，波動関数 $\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N, t)$ が得られる．また Ψ を規格化しておけば，$|\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N, t)|^2 d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \cdots d\boldsymbol{r}_N$ は N 個の粒子をそれぞれ $\boldsymbol{r}_1 \sim \boldsymbol{r}_1 + d\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2 \sim \boldsymbol{r}_2 + d\boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N \sim \boldsymbol{r}_N + d\boldsymbol{r}_N$ の空間領域に見出す確率を表す．なおポテンシャルが時間にあらわに依存しないとき ($V(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_n)$ のとき) は (3.2.7) を解けばよい．

［**例題 3.1**］　電荷 Ze の原子核のまわりに 1 個の電子がある系 (**水素類似原子**[1]) の時間に依存しないシュレーディンガー方程式を記せ．

［**解**］　原子核と電子の質量をそれぞれ M, m，運動量をそれぞれ $\boldsymbol{P}$, $\boldsymbol{p}$ とすれば，水素原子のハミルトン関数は

$$H = \frac{\boldsymbol{P}^2}{2M} + \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{3.2.14}$$

ただし，右辺の第 1 項と第 2 項は核と電子の運動エネルギー，第 3 項は原子核と電子の間の静電ポテンシャルエネルギー[2]で，e, ε_0 および r はそれぞれ電気素量，真空の誘電率，核と電子の間の距離である (**図 3.1** 参照)．核の質量は電子のそれに比べてはるかに大きいので，核は事実上静止しているとしてよい．そこで，上式の第 1 項を省略し，

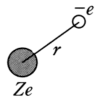


図 3.1　水素類似原子

$\boldsymbol{p} \to (\hbar/i)\nabla$ の変換をして，シュレーディンガー方程式 $\hat{H}\psi = E\psi$ を書くと

1) $Z = 1, 2, 3, \cdots$ にしたがって，$H, He^+, Li^{2+}, \cdots$ である．

2) 核と電子の間にはたらく静電引力は $f = -Ze^2/(4\pi\varepsilon_0 r^2)$ である．この力に逆らって電子を距離 r から無限遠まで引き離すのに必要な仕事は $w = \int_r^\infty Ze^2/(4\pi\varepsilon_0 r^2) dr = Ze^2/(4\pi\varepsilon_0 r)$．したがって，ポテンシャルを $r = \infty$ で $V = 0$ とすれば，$r = r$ では $V = -w = -Ze^2/(4\pi\varepsilon_0 r)$ となる．

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\triangle - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi = E\psi \qquad (3.2.15)$$

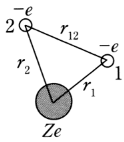


図 3.2　ヘリウム原子

［**例題 3.2**］　ヘリウム原子の時間に依存しないシュレーディンガー方程式を記せ.

［**解**］　前問と同様に，核の運動エネルギーを省略する．核，電子 1，電子 2 の間の距離を**図 3.2** のようにとる．核の電荷を Ze (この場合，$Z=2$) とすると，求める方程式は

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\triangle_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\triangle_2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}\right)\psi = E\psi \qquad (3.2.16)$$

ただし，左辺の括弧内の第 1 項と第 2 項は電子 1 と 2 の運動エネルギー，第 3 項と第 4 項は核と電子 1 および核と電子 2 の間のポテンシャルエネルギー，第 5 項は電子 1，2 間のポテンシャルエネルギーに基づく項である.

§3.3　シュレーディンガー方程式の解

この節では，時間に依存しないシュレーディンガー方程式の解とその性質について述べる.

(a)　1 次元の箱の中の自由粒子

まず，最も簡単な 1 次元の箱の中に閉じこめられた 1 個の自由粒子を取り上げる．箱の大きさを L とする．箱の長さの方向に x 軸をとり，箱の左端の座標を $x=0$ とすれば，右端のそれは $x=L$ である．自由粒子であるから箱の中では $V=0$，また粒子は箱から出られないから，箱の外では $V=\infty$ である (**図 3.3**).

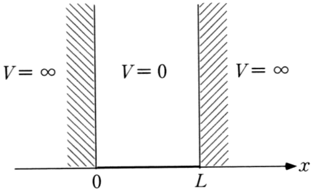


図 3.3　1 次元の箱のポテンシャル

ポテンシャルは時間によらないから，時間に依存しないシュレーディンガー方程式 (3.2.7)

$$\hat{H}\psi = E\psi \qquad (3.3.1)$$

を解けばよい．ハミルトン関数は $H = p_x{}^2/(2m) + V(x)$ であるから，変換

$p_x \to (\hbar/i)\partial/\partial x$ を用いて $\hat{H} = [-\hbar^2/(2m)]d^2/dx^2 + V(x)$ である．よって，上式は

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right)\psi(x) = E\,\psi(x) \tag{3.3.2}$$

この式を変形して

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\,\psi = 0 \tag{3.3.3}$$

この方程式を箱の外と中で別々に解いて，ψ が箱の境界で連続（$x=0$ と L で $\psi=0$）という条件を付けると，(3.3.1) の規格化されたエネルギー固有関数として

$$\begin{cases} x \leq 0, x \geq L & \psi_n(x) = 0 \\ 0 < x < L & \psi_n(x) = \sqrt{\dfrac{2}{L}}\sin\dfrac{n\pi}{L}x \end{cases} \qquad n = 1, 2, 3, \cdots \tag{3.3.4}$$

エネルギー固有値として

$$E_n = \frac{\pi^2\hbar^2 n^2}{2mL^2} \qquad n = 1, 2, 3, \cdots \tag{3.3.5}$$

が得られる（巻末参考書 (21) ～ (23) 参照）．上式の結果を**図 3.4** に示す．古典論の場合と違い，粒子のエネルギーは量子数 n の増加とともに不連続的に増す．また，最低エネルギー E_1 は 0 ではなく，有限値（零点エネルギー

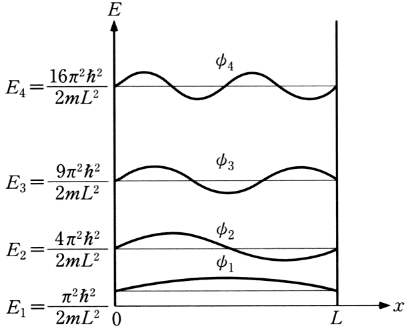


図 3.4　1 次元の箱の中の粒子のエネルギー固有関数と固有値

(zero-point energy) という) をもつ．波動関数は両端を固定した弦に生じる定常波と同じ形をもっている．

(3.3.4) から次式が成り立つ ([**例題 3.3**])．

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m{}^*(x)\, \psi_n(x)\, dx = \delta_{mn} \tag{3.3.6}$$

[**例題 3.3**]　(3.3.6) が成り立つことを示せ．

[**解**]　$m = n$ のときは，(3.3.4) から

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n{}^*(x) \psi_n(x) dx = \frac{2}{L}\int_0^L \sin^2 \frac{n\pi x}{L}\, dx = \frac{2}{L}\int_0^L \frac{1-\cos(2n\pi x/L)}{2}\, dx = 1$$

$\psi_n(x)$ は規格化された解であるから，これは当然の結果である．$m \neq n$ のときは

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m{}^*(x) \psi_n(x) dx = \frac{2}{L}\int_0^L \sin\frac{m\pi}{L}x \sin\frac{n\pi}{L}x\, dx$$

$$= -\frac{1}{L}\int_0^L \left\{\cos\frac{(m+n)\pi}{L}x - \cos\frac{(m-n)\pi}{L}x\right\} dx = 0$$

一般に二つの関数 $\psi(\boldsymbol{r})$ と $\phi(\boldsymbol{r})$ の間に

$$\int \psi^*(\boldsymbol{r})\, \phi(\boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r} = 0 \tag{3.3.7}$$

が成立するとき，ψ と ϕ は**直交**する (orthogonal) という．上述の例では，関数 $\psi_1, \psi_2, \cdots \equiv \{\psi_i\}$ の各関数は規格化されており，相互に直交する．すなわち，関数系 $\{\psi_i\}$ は規格直交系を成す．

一般に，シュレーディンガー方程式 $H\psi = E\psi$ の解 (エネルギー固有値とそれに対応する固有関数) を $E_i \leftrightarrow \psi_i(\boldsymbol{r})\ (i = 1, 2, \cdots)$ とすれば，異なったエネルギーに対応する固有関数 ψ_i と ψ_j は互いに直交することが証明される (量子力学の一般原理)．したがって，固有関数を規格化しておけば，次式が成立し，$\{\psi_i\}$ は規格直交系を成す．

$$\int \psi_i{}^*(\boldsymbol{r})\, \psi_j(\boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r} = \delta_{ij} \tag{3.3.8}$$

(b) 3 次元の箱の中の自由粒子

(a) で述べた 1 次元の箱を 3 次元に拡張する．箱の 3 辺の方向を x, y, z 軸にとり，3 辺の長さをそれぞれ L_x, L_y, L_z とする．シュレーディンガー方程式

$\hat{H}\psi = E\psi$ は 3 次元だから

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+V\right]\psi = E\psi \tag{3.3.9}$$

ポテンシャル V は箱の中では 0，外では ∞ である．この方程式から得られるエネルギー固有関数と固有値は次のようになる（巻末参考書 (21)～(23) 参照）．

$$\left.\begin{array}{ll} \text{箱の外で} & \psi_{n_x n_y n_z}(x,y,z) = 0 \\ \text{箱の中で} & \psi_{n_x n_y n_z}(x,y,z) = \sqrt{\dfrac{8}{V}}\sin\dfrac{n_x\pi}{L_x}x\sin\dfrac{n_y\pi}{L_y}y\sin\dfrac{n_z\pi}{L_z}z \end{array}\right\} \tag{3.3.10}$$

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\frac{{n_x}^2}{{L_x}^2}+\frac{{n_y}^2}{{L_y}^2}+\frac{{n_z}^2}{{L_x}^2}\right) \qquad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \cdots \tag{3.3.11}$$

ただし，$V = L_x L_y L_z$ は箱の体積である．上式から，3 次元の箱のエネルギー固有関数は 1 次元の固有関数 (3.3.4) の x, y, z 方向についての積，エネルギー固有値は 1 次元の固有値 (3.3.5) の x, y, z 方向についての和になっていることがわかる．

(c) 調和振動子

調和振動子の古典論については§2.2 (b) (p.32) で述べた．そのハミルトン関数は (2.2.12) より

$$H = K + V = \frac{1}{2m}{p_x}^2 + \frac{kx^2}{2} \tag{3.3.12}$$

よって，シュレーディンガーの方程式 $\hat{H}\psi = E\psi$ は $k = m\omega^2$ ((2.2.16)) を用いて

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{m\omega^2x^2}{2}\right)\psi = E\psi \tag{3.3.13}$$

この式を $x \to \pm\infty$ で $\psi \to 0$ という境界条件[1] の下で解くと，次の規格化され

1) $\int_{-\infty}^{\infty}|\psi(x)|^2 dx$ が発散しないという条件．

たエネルギー固有関数と固有値が得られる（巻末参考書(21)〜(23)参照）．

$$\left.\begin{aligned} \psi_n &= \left(\frac{\alpha}{\pi^{1/2}2^n n!}\right)^{1/2} e^{-\alpha^2 x^2/2} H_n(\alpha x) \qquad \alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \\ E_n &= \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \qquad\qquad n = 0, 1, 2, \cdots \end{aligned}\right\} \tag{3.3.14}$$

ただし，ω は古典的な振動の角振動数である．また，H_n はエルミート（Hermite）多項式と呼ばれるもので，次式で定義される．

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n} \tag{3.3.15}$$

$n = 5$ までの式を次に示す．

$$\left.\begin{aligned} &H_0(\xi) = 1 \quad H_1(\xi) = 2\xi \quad H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2 \quad H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi \\ &H_4(\xi) = 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12 \quad H_5(\xi) = 32\xi^5 - 160\xi^3 + 120\xi \end{aligned}\right\} \tag{3.3.16}$$

図 3.5 に粒子（質点）を見出す確率 $|\psi_n|^2$ と固有値 E_n を示す．なお，図には古典論による位置エネルギー曲線 $V = (1/2)m\omega^2 x^2 = (1/2)\hbar\omega(\alpha x)^2$ も示してある（(3.3.14)参照）．図において，固有値は量子数が $n = 0, 1, 2, \cdots$ で

$$\frac{1}{2}\hbar\omega,\ \frac{3}{2}\hbar\omega,\ \frac{5}{2}\hbar\omega,\ \frac{7}{2}\hbar\omega,\ \cdots$$

というとびとびの値をもつ．古典的には最低エネルギーが 0 であるのに対し，

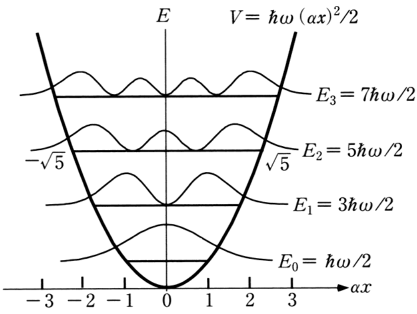


図 3.5　調和振動子の固有値 E_n と存在確率 $|\psi_n|^2$

量子論では，このように $(1/2)\hbar\omega$ という零点エネルギーをもつことが特徴的である．最低エネルギーが有限の例は，箱の中の自由粒子の場合にも示された．

次に古典論では，粒子は図 3.5 の $E_n=$ 一定 の横線の外に出ることはない．例えば，E_2 の場合，粒子は αx が $a=\sqrt{5}$ と $a=-\sqrt{5}$ の間を往復する．これは振幅の両端の点で全エネルギー $E_2=V$ となり，運動エネルギーが 0 になるからである．ところで図によると，$\psi_n{}^2$ はこの範囲の外側にしみ出している．これは量子論特有の現象で**トンネル効果** (tunnel effect) と呼ばれる．粒子はエネルギーの壁を通り抜けて $E-V<0$ の領域にも存在確率をもつのである．一般に粒子がしみ出す確率はポテンシャル壁の高さが低いほど，また壁の厚さが薄いほど大きい[1)]．

(d) 水素類似原子

(3.2.15) で示したように，水素類似原子の電子についての時間に依存しないシュレーディンガー方程式は

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\triangle-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi=E\psi \tag{3.3.17}$$

通常，$\triangle$ は直交座標 (x,y,z) で表されるが ((3.2.4))，これを極座標[2)] に変換すると

$$\triangle=\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}-\frac{\hat{\boldsymbol{l}}^2}{\hbar^2 r^2} \tag{3.3.18}$$

ただし，$\hat{\boldsymbol{l}}^2=\hat{l}_x{}^2+\hat{l}_y{}^2+\hat{l}_z{}^2$ は角運動量の 2 乗の演算子[3)] で

$$\hat{\boldsymbol{l}}^2=-\hbar^2\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\} \tag{3.3.19}$$

(3.3.18) を (3.3.17) に代入して，$r\to\infty$ で $\psi\to 0$ という条件で (3.3.17) を解くと，エネルギー固有値とそれに対応する固有関数は

$$E_n=-\frac{Z^2 m_e e^4}{8\varepsilon_0{}^2 h^2 n^2}\qquad n=1,2,3,\cdots \tag{3.3.20}$$

---

1) この節の (a)，(b) の箱の中の粒子の場合は，ポテンシャル壁の高さ V も壁の厚さもともに無限大にしたので，粒子が外にしみ出すことはなかった．

2) 極座標については，p.31 脚注 1) 参照．

3) 角運動量演算子については，次節の［例題 3.5］および p.292 §A.1 参照．

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\varphi) \qquad l = 1, 2, \cdots, n-1 \qquad m = -l, -l+1, \cdots, l-1, l \tag{3.3.21}$$

となる．したがって，E_n は量子数 l, m について**縮退**（または縮重）している[1]．3 次元の箱の中の粒子の場合と同様に，3 次元の電子の運動に伴って，三つの量子数 n, l, m が現れていることに留意されたい．なお，$|\psi_{nlm}|^2$ に基づく電子の確率分布を電子の**軌道** (orbital) という．関数 $R_{nl}(r)$, $\Theta_{lm}(\theta)$, $\Phi_m(\varphi)$ の具体的な形については巻末参考書 (21) ～ (23) を参照されたい．

§3.4　系の固有状態と一般的状態

この節では，量子力学のいくつかの基本仮定を挙げる．これらは仮定であるから，幾何学の公理と同様に，証明できるものではない．それらから導かれた結論が実験結果と一致することが示されて，妥当性が認められたのである．

前節の例で示したように，ψ が一価連続有限という条件の下で，時間に依存しないシュレーディンガー方程式 $\hat{H}\psi = E\psi$ を解くと，エネルギー固有値 E_i とそれに対応する固有関数 $\psi_i (i = 1, 2, \cdots)$ が求められる．ところで，量子力学の一般論（基本仮定）では，E_i は系がとりうるエネルギーの測定値である．換言すれば，着目した系についてエネルギーの測定をすれば，E_i の一つが得られるのである．後述するように，系が ψ_i で表される状態にあるとき，エネルギーを測定すれば，測定値として E_i が得られる．このとき，系は i 番目の固有状態にあるという．

以上，系のエネルギー固有状態について述べた．これに対し，系の一般的状態は時間に依存するシュレーディンガー方程式 $\hat{H}\Psi = i\hbar\,\partial\Psi/\partial t$ ((3.2.10)) の解である波動関数 $\Psi(\boldsymbol{r}, t)$[2] によって与えられる．そして，$\Psi(\boldsymbol{r}, t)$ は固有状態 $\psi_i(\boldsymbol{r})$ の重ね合わせ（一次結合）

$$\Psi(\boldsymbol{r}, t) = \sum_i c_i(t)\,\psi_i(\boldsymbol{r}) \tag{3.4.1}$$

---

1) 同じエネルギー固有値に対して異なった固有関数が対応するとき，縮退しているという．
2) n 粒子系のときは，$\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_n$ をまとめて $\boldsymbol{r}$ で表すものとする．

で表現される（基本仮定）[1]．$\phi_i(\boldsymbol{r})$ が既知のときは，この式を (3.2.10) に代入して係数 $c_i(t)$ を求めれば，系の一般的状態 $\Psi(\boldsymbol{r}, t)$ が決定するのである．そして，この状態にある系について，エネルギーの測定を行えば，測定値として $E_1, E_2, \cdots$ が $|c_1(t)|^2, |c_2(t)|^2, \cdots$ の確率で得られる（基本仮定）．なお，これらの確率の和は，当然のことながら，1 である（次の例題参照）．もし系が ϕ_i で表される状態（固有状態）にあれば，$\Psi(\boldsymbol{r}, t) = \phi_i(\boldsymbol{r})$ ($|c_i(t)|^2 = 1$) であるから，この系についてエネルギーを測定すれば，確定値 E_i が得られる．すなわち，固有状態は測定値として確定値が得られる状態である．

［**例題 3.4**］　系の一般的状態 $\Psi(\boldsymbol{r}, t)$ が (3.4.1) で表されるとき

$$\sum_i |c_i|^2 = 1 \tag{3.4.2}$$

であることを証明せよ．

［**解**］

$$\int |\Psi(\boldsymbol{r}, t)|^2 d\boldsymbol{r} = \sum_{i,j} \int \{c_i{}^* \phi_i{}^*(\boldsymbol{r})\} \{c_j \phi_j(\boldsymbol{r})\} d\boldsymbol{r} = \sum_{i,j} c_i{}^* c_j \int \phi_i{}^*(\boldsymbol{r}) \phi_j(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} \tag{3.4.3}$$

§3.3 (a) の末尾で述べたように，一般にエネルギー固有関数の間には (3.3.8)

$$\int \phi_i{}^*(\boldsymbol{r}) \phi_j(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} = \delta_{ij} \tag{3.4.4}$$

が成立する．この関係を (3.4.3) の最右辺に代入する．また，$\Psi(\boldsymbol{r}, t)$ は規格化されているから次式が得られる．

$$1 = \int |\Psi(\boldsymbol{r}, t)|^2 d\boldsymbol{r} = \sum_{i,j} c_i{}^* c_j \delta_{ij} = \sum_{i,j} |c_i|^2$$

上では，エネルギーの測定値とエネルギー固有値の関係を述べた．エネルギー以外の物理量の測定値はどのようになるであろうか．一般に古典的な物理量 F は運動量と座標の関数として $F(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})$ と表される．(3.2.6) の場合と同様に，この場合も $\boldsymbol{p} \to (\hbar/i)\nabla$ の置き換えをして演算子

$$\hat{F} \equiv F\left(\boldsymbol{r}, \frac{\hbar}{i} \nabla\right) \tag{3.4.5}$$

1）この仮定は，光学，電磁気学，弦の振動など，波動論一般の基礎になっている，「重ね合わせの原理」と関連している．

を求め，F の固有値と固有関数を求める方程式として，$\widehat{H}\psi = E\psi$ に相当する

$$\widehat{F}\phi = f\phi \qquad f : 定数 \tag{3.4.6}$$

をつくる．これを ϕ が一価連続有限の条件の下で解くと，F の固有値とそれに対応する固有関数，$f_i \leftrightarrow \phi_i(\boldsymbol{r})\ (i = 1, 2, \cdots)$ が得られる．そして，これらの固有値と固有関数に対して，エネルギーの場合と同様な意味づけをするのである．すなわち，着目した系について，物理量 F の測定をすれば f_i の一つが得られ[1]，そのときの状態が ϕ_i である（基本仮定）．この場合も系の状態 $\Psi(\boldsymbol{r}, t)$ は F の固有関数 $\phi_i(\boldsymbol{r})$ の一次結合によって，(3.4.1) の形に展開される．

$$\Psi(\boldsymbol{r}, t) = \sum_i c_i(t)\,\phi_i(\boldsymbol{r}) \tag{3.4.7}$$

また，$\phi_i(\boldsymbol{r})$ を規格化しておけば，固有関数の間に (3.4.4) に対応する関係も成立する．

$$\int \phi_i^*(\boldsymbol{r})\,\phi_j(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r} = \delta_{ij} \tag{3.4.8}$$

すなわち，異なった固有値に対応する固有関数は互いに直交する（章末問題 3.3 (b) 参照）．そして，状態 Ψ にある系について F の測定を行えば，測定値として $f_1, f_2, \cdots$ が $|c_1(t)|^2, |c_2(t)|^2, \cdots$ の確率で得られる．すなわち，エネルギー E について成り立つ関係 (3.4.1), (3.4.2), (3.4.4) は一般の物理量 F の場合にも成立するのである（巻末参考書 (21) ～ (23) 参照）．この場合，着目した系について F の測定を何度も繰り返したとき得られる測定値の平均を F の**期待値** (expectation value) と呼び，次式で与えられる（［例題 3.6］参照）．

$$\langle F \rangle = \int \Psi^*(\boldsymbol{r}, t)\,\widehat{F}\,\Psi(\boldsymbol{r}, t)\,d\boldsymbol{r} \tag{3.4.9}$$

次の例題では角運動量の固有値と固有関数とを求める方程式を挙げた．方程式の解の詳細については，巻末の付録 § A.1 を参照されたい．

［例題 3.5］　角運動量 $\boldsymbol{l} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p}$ の x, y, z 成分の固有値と固有関数を与える方程式を記せ．

1）(3.4.6) を解いて得られる f_i は実数である（章末問題 3.3(a) 参照）．f_i は F の測定値の一つであるから実数でなければならない．

［**解**］　変換 $\boldsymbol{p}\to(\hbar/i)\nabla$ を行うと，角運動量演算子は

$$\hat{\boldsymbol{l}}=\boldsymbol{r}\times\frac{\hbar}{i}\nabla \tag{3.4.10}$$

これを成分に分けて書くと $\hat{l}_x=(\hbar/i)(y\partial/\partial z-z\partial/\partial y)$，$\hat{l}_y=(\hbar/i)(z\partial/\partial x-x\partial/\partial z)$，$\hat{l}_z=(\hbar/i)(x\partial/\partial y-y\partial/\partial x)$ となるから，x,y,z 成分の固有値をそれぞれ m_x,m_y,m_z，固有関数をそれぞれ ψ_x,ψ_y,ψ_z とすれば，求める方程式は

$$\left.\begin{aligned}\frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right)\psi_x&=m_x\psi_x\\ \frac{\hbar}{i}\left(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z}\right)\psi_y&=m_y\psi_y\\ \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi_z&=m_z\psi_z\end{aligned}\right\} \tag{3.4.11}$$

［**例題 3.6**］　F の期待値が (3.4.9) で与えられることを示せ．

［**解**］　(3.4.7) を (3.4.9) に代入し，(3.4.6) と (3.4.8) を用いると

$$\langle F\rangle=\int\Psi^*(\boldsymbol{r},t)\,\widehat{F}\Psi(\boldsymbol{r},t)\,d\boldsymbol{r}=\sum_{i,j}\int\{c_i{}^*\phi_i{}^*(\boldsymbol{r})\}\widehat{F}\{c_j\phi_j(\boldsymbol{r})\}d\boldsymbol{r}$$

$$=\sum_{i,j}c_i{}^*c_j\int\phi_i{}^*(\boldsymbol{r})\,\widehat{F}\,\phi_j(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r}=\sum_{i,j}c_i{}^*c_jf_j\int\phi_i{}^*(\boldsymbol{r})\,\phi_j(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}=\sum_{i,j}c_i{}^*c_jf_j\delta_{ij}$$

$$\therefore\ \langle F\rangle=\sum_i|c_i|^2f_i \tag{3.4.12}$$

本文で述べたように，系が Ψ の状態にあるとき，測定値として $f_1,f_2,\cdots$ を得る確率は $|c_1(t)|^2,|c_2(t)|^2,\cdots$ であるから，上式の右辺は F の測定値の平均，すなわち，F の期待値である．

§3.5　粒子の同等性

マクロな粒子の運動はニュートンの運動方程式にしたがうので，初期条件 ($t=0$ における位置と速度 $\boldsymbol{r}_0,\boldsymbol{v}_0$) を与えれば，その後の粒子の位置と速度は正確に決定される．例えば，二つの同種粒子 1，2 がある場合，各粒子をそれぞれの軌道に沿って追跡することができるので，両者を各瞬間で区別できる（**図 3.6 (a)**）．これに対し，ミクロな粒子では不確定性関係 $\Delta q\Delta p\sim h$ ((3.1.5)) があるので，ある瞬間に位置を正確に決定する ($\Delta q=0$ とする) と，速度の不確定さ $\Delta v=\Delta p/m=\infty$ となり，次の瞬間に粒子の位置が全くわからなくな

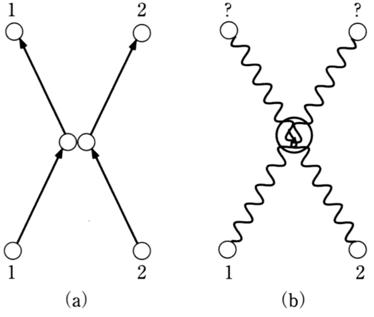


図 3.6　粒子の衝突．(a) マクロな粒子，(b) ミクロな粒子

る．このように，ミクロな粒子では，正確な軌道を知ることが原理的に不可能であるため，二つの同種粒子を区別できない (**図 3.6 (b)**，図では粒子の運動を波動性をもつ軌道で示した)．もし，q と p の正確な決定をあきらめて，(3.1.5) の許す範囲でおよその軌道を求めたとしても，図 3.6 のように同種粒子 1, 2 が衝突する場合には両者を区別できないことは明らかである．

このようにして，同種粒子を区別する手段がない以上，二つの同種粒子は原理的に同等と考えざるを得ない．いま，位置座標 $\boldsymbol{r}$ とスピン座標 σ をまとめて $\tau\,(=(\boldsymbol{r},\sigma))$ とすると[1]，二つの粒子 1,2 から成る状態は波動関数 $\psi(\tau_1,\tau_2)$ で表される．ところで，二つの粒子は同等で区別できないから，$\psi(\tau_1,\tau_2)$ と粒子 1,2 を交換した状態 $\psi(\tau_2,\tau_1)$ とは同じ状態でなければならない．すなわち

$$\psi(\tau_2,\tau_1)=e^{i\theta}\psi(\tau_1,\tau_2) \tag{3.5.1}$$

上式で右辺に $e^{i\theta}$ が入るのは，複素数の位相だけ異なった状態は同じ状態とみなしてよいためである[2]．$\psi(\tau_2,\tau_1)$ について，もう一度 τ_1 と τ_2 を交換すると，上式と同様に

1) 電子は単なる質点ではなく，電子を球と考えたときの自転に相当する角運動量とそれに伴う磁気モーメントをもつ．この角運動量のことをスピンという．電子スピン角運動量の方向には上向きと下向きがある (自転の右向きと左向きに相当する)．これらを区別するため，スピン座標 σ を導入して，上向きスピンでは $\sigma=1/2$，下向きスピンでは $\sigma=-1/2$ とする．電子以外の粒子にもスピン角運動量が存在する．したがって，一般に粒子の座標を完全に指定するには，位置座標 $\boldsymbol{r}$ に加えて，スピン座標 σ を用いなければならない．詳細については巻末の§A.1 を参照されたい．

2) §3.2 (p.41) で述べたように，$|\psi|^2 d\boldsymbol{r}$ は $\boldsymbol{r}\sim\boldsymbol{r}+d\boldsymbol{r}$ に粒子を見出す確率という意味をもつが，ψ そのものには物理的意味がない．したがって，ψ が異なっていても，$|\psi|^2$ が同じならば，同じ状態とみなす．$|e^{i\theta}\psi(\tau_2,\tau_1)|^2=|\psi(\tau_2,\tau_1)|^2$ であるから，$e^{i\theta}\psi(\tau_2,\tau_1)$ と $\psi(\tau_2,\tau_1)$ は同じ状態である．

$$\psi(\tau_1, \tau_2) = e^{i\theta}\psi(\tau_2, \tau_1) \tag{3.5.2}$$

(3.5.1)，(3.5.2) から

$$\psi(\tau_1, \tau_2) = e^{2i\theta}\psi(\tau_1, \tau_2)$$

よって

$$e^{2i\theta} = 1 \qquad e^{i\theta} = \pm 1$$

となる．この結果を (3.5.1) に代入すると

$$\psi(\tau_2, \tau_1) = \pm\psi(\tau_1, \tau_2) \tag{3.5.3}$$

上式は，粒子を交換したとき，波動関数の符号が変わらないものと変わるものがあることを意味している．前者を**対称な** (symmetric) 波動関数，後者を**反対称な** (anti-symmetric) 波動関数という．

相対論を考慮した量子力学によると，次のようになる．

名　称	スピン量子数	対称性	例
ボース粒子 (boson)	整数	対称	光子，パイ中間子
フェルミ粒子 (fermion)	半整数	反対称	電子，陽子，中性子

上表でスピン量子数 (正確にはスピン角運動量の 2 乗の量子数) とはスピン角運動量の大きさを与える数値で，光子では 1 (対称)，電子，陽子，中性子では 1/2 (反対称) である (§A.1 参照)．

原子 (または原子核) の波動関数の対称性はそれを構成している電子，陽子，中性子の数の和によって決まる．原子 (原子核) を交換することは，その中に含まれている粒子を同時に交換することになるので，粒子の数の和が偶数の原子 (原子核) は対称の，奇数の原子 (原子核) は反対称の波動関数になる．

[**例題 3.7**]　原子番号 Z，質量数 M をもつ原子と原子核の波動関数の対称性を述べよ．

[**解**]　質量数 $M=$ 陽子数 + 中性子数 であるから，原子核の波動関数は M が偶数では対称，奇数では反対称となる．原子では 電子数 = 陽子数 $= Z$ であるから，原子の波動関数は $M+Z$ が偶数では対称，奇数では反対称となる．例えば，水素 ${}^{1}_{1}\mathrm{H}$ の原子核は反対称の，原子は対称の波動関数をもつ．また ${}^{4}_{2}\mathrm{He}$ 原子は対称の，${}^{3}_{2}\mathrm{He}$ 原子は反対称の波動関数をもつ．

§3.6 スレイターの行列式

いま，二つの粒子 1, 2 に作用するハミルトニアン $\widehat{H}(1,2)$ があって，それが

$$\widehat{H}(1,2)=\widehat{H}_1(1)+\widehat{H}_2(2) \tag{3.6.1}$$

のように，粒子 1 または 2 のみに作用する演算子 $\widehat{H}_1(1)$ と $\widehat{H}_2(2)$ の和の形に分離される場合を考える．例えば，ヘリウム原子のハミルトニアンは (3.2.16) より

$$\widehat{H}(1,2)=\widehat{H}_1(1)+\widehat{H}_2(2)+\widehat{H}_{12}(1,2) \tag{3.6.2}$$

の形に書ける．ただし

$$\widehat{H}_1(1)=-\frac{\hbar^2}{2m}\triangle_1-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} \qquad \widehat{H}_2(2)=-\frac{\hbar^2}{2m}\triangle_2-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} \tag{3.6.3}$$

$$\widehat{H}_{12}(1,2)=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \tag{3.6.4}$$

(3.6.2) の右辺の第 3 項 (粒子 1, 2 の相互作用の項) が第 1 項と第 2 項に比べて無視できるときは (3.6.1) が成立する[1)]．

さて，(3.6.1) が成り立つとき，$\widehat{H}_1(1)$ と $\widehat{H}_2(2)$ の固有関数と固有値をそれぞれ $\phi_1(1), E_1\,;\phi_2(2), E_2$ とすれば

$$\widehat{H}_1(1)\,\phi_1(1)=E_1\,\phi_1(1) \tag{3.6.5}$$

$$\widehat{H}_2(2)\,\phi_2(2)=E_2\,\phi_2(2) \tag{3.6.6}$$

となる．ここで

$$\phi(1,2)=\phi_1(1)\,\phi_2(2) \tag{3.6.7}$$

とすると

$$\begin{aligned}\widehat{H}\phi(1,2)&=\{\widehat{H}_1(1)+\widehat{H}_2(2)\}\,\phi_1(1)\,\phi_2(2)\\&=\{\widehat{H}_1(1)\,\phi_1(1)\}\,\phi_2(2)+\phi_1(1)\,\{\widehat{H}_2(2)\,\phi_2(2)\}\\&=E_1\,\phi_1(1)\,\phi_2(2)+E_2\,\phi_1(1)\,\phi_2(2)\\&=(E_1+E_2)\,\phi(1,2)\end{aligned}$$

---

1) 実際には第 3 項を無視できないが，後述するように無視できるものとして近似計算を開始する．

となって，$\psi(1,2)=\psi_1(1)\,\psi_2(2)$ と E_1+E_2 が $\hat{H}(1,2)$ の固有関数と固有値であることがわかる．

前述のヘリウム原子の場合に戻ると，(3.6.3) において $\hat{H}_1(1)$ と $\hat{H}_2(2)$ は水素類似原子のハミルトニアンである ((3.2.15))．これらの項に比べて相互作用の項 (3.6.4) が小さいと仮定すると，水素類似原子の固有関数を ψ として，ヘリウム原子の固有関数を

$$\psi(1,2)\cong\psi(1)\,\psi(2)$$

とすることができる．実際，この波動関数はヘリウム原子の近似固有関数を求める際に出発点として用いられる．

N 粒子系の一般の演算子の場合も上と同様であって，$\hat{F}(1,2,\cdots,N)$ が

$$\hat{F}(1,2,\cdots,N)=\sum_{i=1}^{N}\hat{F}_i(i) \tag{3.6.8}$$

と各粒子のみに作用する演算子の和の形に分離されるときは

$$\psi(1,2,\cdots,N)=\prod_{i=1}^{N}\psi_i(i)\qquad f=\sum_{i=1}^{N}f_i \tag{3.6.9}$$

が $\hat{F}$ の固有関数と固有値である．ただし

$$\hat{F}_i(i)\,\psi_i(i)=f_i\,\psi_i(i)\qquad i=1,2,\cdots,N \tag{3.6.10}$$

例えば，箱の中に N 個の理想気体分子が入っている系では，分子間に相互作用がないので，上のことが成立する．

さて，一般の 2 粒子系のハミルトニアン (3.6.2) において，相互作用項が小さい $(\hat{H}_{12}(1,2)\ll\hat{H}_1(1),\hat{H}_2(2))$ とき，$\hat{H}$ の固有関数は $\hat{H}_1,\hat{H}_2$ の固有関数 ψ_1,ψ_2 を用いて

$$\psi(\tau_1,\tau_2)=\psi_1(\tau_1)\psi_2(\tau_2) \tag{3.6.11}$$

で近似される．ただし，上式では粒子の座標 τ (位置座標 $\boldsymbol{r}$ とスピン座標 σ) を明示した．ここで粒子の同等性を考慮すると，(3.5.3) より

$$\psi(\tau_1,\tau_2)=\pm\psi(\tau_2,\tau_1) \tag{3.6.12}$$

でなければならない．ただし，+ はボース粒子，− はフェルミ粒子の場合である．ところで，(3.6.11) で τ_1 と τ_2 を交換すると，$\psi(\tau_2,\tau_1)=\psi_1(\tau_2)\,\psi_2(\tau_1)$ と

なるので，(3.6.12) の要請を満たしていない．(3.6.11) に (3.6.12) の性質をもたせるためには，(3.6.11) を次のように書き換えればよい．

$$\psi(\tau_1, \tau_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\psi_1(\tau_1)\psi_2(\tau_2) \pm \psi_1(\tau_2)\psi_2(\tau_1)\} \quad + \text{ボース粒子；} - \text{フェルミ粒子} \tag{3.6.13}$$

ただし，$1/\sqrt{2}$ は規格化の定数である．上式で τ_1 と τ_2 を交換すると確かに (3.6.12) の要請を満たしていることがわかる．

ここで，フェルミ粒子である電子の場合を考えると，(3.6.13) は

$$\psi(\tau_1, \tau_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\psi_1(\tau_1)\psi_2(\tau_2) - \psi_1(\tau_2)\psi_2(\tau_1)\}$$

となる．この式を行列式で表すと

$$\psi(\tau_1, \tau_2) = \frac{1}{\sqrt{2!}}\begin{vmatrix} \psi_1(\tau_1) & \psi_1(\tau_2) \\ \psi_2(\tau_1) & \psi_2(\tau_2) \end{vmatrix} \tag{3.6.14}$$

さらに，この式を N 粒子系に一般化すると

$$\psi(\tau_1, \tau_2, \cdots, \tau_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \psi_1(\tau_1) & \psi_1(\tau_2) & \cdots & \psi_1(\tau_N) \\ \psi_2(\tau_1) & \psi_2(\tau_2) & \cdots & \psi_2(\tau_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\tau_1) & \psi_N(\tau_2) & \cdots & \psi_N(\tau_N) \end{vmatrix} \tag{3.6.15}$$

となると予想される．実際，この式は N 個の粒子の同等性から導くことができる．ここで規格化の定数が $1/\sqrt{N!}$ となっているのは，右辺の行列式を展開すると $N!$ 個の項が得られるからである．この式は**スレイター** (Slater) **の行列式**と呼ばれ，相互作用の小さい多フェルミ粒子系の波動関数として用いられる．

(3.6.15) で τ_i と τ_j を交換すると行列式は i 列と j 列を交換したものになる．行列式は任意の 2 列（または 2 行）を交換すると符号が変わるので，粒子 i と j の交換に対して (3.6.15) は反対称性をもつことがわかる．次に，$\psi_i = \psi_j$ のときは，行列式の i 行目と j 行目が等しくなる．行列式は任意の 2 行（または 2 列）が等しいとその値は 0 になる．よって，$\psi_i = \psi_j$ のとき，$\psi(\tau_1, \cdots, \tau_N) = 0$ と

なる．すなわち，そのような確率はないことになる．このようにして，二つの電子（またはフェルミ粒子）は同じ1粒子状態（ψ_i が同じ状態）を占めることができない．これを**パウリ**（Pauli）**の原理**という．

一般に，原子中の各電子の波動関数は，水素類似原子の波動関数 ψ_{nlm} と似た形をもち，量子数 n, l, m で分類される[1]．各電子はこれに加えて，スピンが上向きか下向きかの自由度をもつので，それに伴う量子数 m_s がある（§A.1参照）．すなわち，原子中の電子の状態は量子数 n, l, m, m_s で指定されるが，パウリの原理によって，一つの状態 ψ_{nlmm_s} には1個の電子しか収容できない．これによって，原子の電子配置が決まり，元素の周期表が導かれる．

ボース粒子はフェルミ粒子の場合と異なり，パウリの原理による制限がないので，一つの量子状態を何個でも占めることができる．§5.4（p.111）で述べるように，統計力学において一つの状態を1個の粒子しか占めることができないということを出発点とする統計をフェルミ-ディラック（Dirac）統計，一つの状態を何個の粒子でも占有できることを基礎とする統計をボース-アインシュタイン統計という．これがフェルミ粒子とボース粒子の名前の由来である．

§3.7　量子状態の数

この節では，粒子数 N，体積 V が一定のマクロな系における量子状態の数 W を全エネルギー E の関数として求めることにする．結果は次章以下で用いる．

(a) 理想気体（量子論）

§3.3 (a) (p.45) で述べたように，1次元の箱（大きさ L）の中の自由粒子の波動関数 ψ_n とエネルギー固有値 ε_n は (3.3.4)，(3.3.5) より

1) 水素類似原子の場合，電子軌道のエネルギーは量子数 n だけによる（(3.3.20)）．これに対し，一般の原子では軌道エネルギーは E_{nl} となり，n の他に l にもよる．

$$\left.\begin{aligned}\psi_n(x) &= \sqrt{\frac{2}{L}}\sin k_n x \\ \varepsilon_n &= \frac{\hbar^2}{2m}{k_n}^2\end{aligned}\right\} \qquad k_n = \frac{\pi n}{L} \qquad n = 1, 2, \cdots \tag{3.7.1}$$

ただし，k_n は波数である[1]．この波動関数は定常波の形をしている．しかし，箱の中に多数の粒子がある場合，各粒子は x の正または負の向きに運動し，他の粒子や壁に衝突して向きを変える．したがって，波動関数としては進行波の形

$$\psi(x) = Ae^{ikx} \qquad A：定数 \tag{3.7.2}$$

がふさわしい[2]．この場合，箱の内外で波動関数を連続させるため，§3.3 (p.45) で述べたように，「$x=0$ と L で $\psi=0$」とすることができない．そこで，境界条件として次の周期的条件が使われる．

$$\psi(x+L) = \psi(x) \tag{3.7.3}$$

これは粒子が長さ L の輪の中で運動すると仮定したことに相当する．粒子が輪に沿って L だけ進むと元の位置に戻るからである．(3.7.2), (3.7.3) より

$$Ae^{ik(x+L)} = Ae^{ikx} \qquad \therefore\ e^{ikL} = 1$$

よって，$kL = 2\pi n$ より

$$k_n = \frac{2\pi n}{L} \qquad n = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \tag{3.7.4}$$

次に (3.7.2) の ψ を規格化する (p.41 脚注 3) 参照)．$\int_0^L |\psi(x)|^2 dx = |A|^2 L = 1$ より，$A = 1/\sqrt{L}$ となる．以上の結果から

---

1) 通常 $1/\lambda$（単位長さ当たりの波の数）を波数，$2\pi/\lambda$ を（角）波数という．本書では $2\pi/\lambda$ を波数と呼ぶことにする．(3.7.1) の $\psi_n(x)$ は波長 $\lambda = 2\pi/k_n$ の定常波に相当するので，波数は $2\pi/\lambda = k_n$ となる．

2) 一般に物理量 ψ が正弦波の形で x の正の方向に波長 λ，振動数 ν，速度 u で伝わる場合（進行波）$\psi(x,t) = a\cos\{(2\pi/\lambda)(x-ut)\}$ で表される（$t=0$ のとき，$\psi(x,0) = a\cos(2\pi x/\lambda)$, $t=t$ では x の正方向に ut だけ平行移動）．ただし a は波の振幅である．一般に波では $u = \nu\lambda$ の関係が成立する．上の波の式に $2\pi u/\lambda = 2\pi\nu \equiv \omega$, $2\pi/\lambda = k$ の関係を代入すると $\psi(x,t) = a\cos(kx-\omega t)$ となる．この式は $\psi(x,t) = ae^{i(kx-\omega t)} = Ae^{ikx}$ $(A = ae^{-i\omega t})$ の実数成分に相当する．(3.7.2) は実数成分を使う代わりに波を複素関数で表現したものである．

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{L}}\, e^{ik_n x} \tag{3.7.5}$$

次に，ψ に $\widehat{p}_x = (\hbar/i)\, d/dx$ および $\widehat{H} = -[\hbar^2/(2m)]\, d^2/dx^2$ を作用させると，$\widehat{p}_x \psi_n = \hbar k_n \psi_n$, $\widehat{H}\psi_n = [\hbar^2 k_n{}^2/(2m)]\, \psi_n$ だから，運動量の固有値は

$$p_n = \hbar k_n \tag{3.7.6}$$

エネルギー固有値は

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2 k_n{}^2}{2m} = \frac{p_n{}^2}{2m} \tag{3.7.7}$$

(3.7.4) の k_n は (3.7.1) のそれの 2 倍になる代わりに，n として正負の整数が許される．

上の結果を 3 次元に拡張すると，(3.7.3) ～ (3.7.7) は

$$\psi(x + L_x) = \psi(x) \qquad \psi(y + L_y) = \psi(y) \qquad \psi(z + L_z) = \psi(z) \tag{3.7.8}$$

$$k_{nx} = \frac{2\pi n_x}{L_x} \qquad k_{ny} = \frac{2\pi n_y}{L_y} \qquad k_{nz} = \frac{2\pi n_z}{L_z} \qquad n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \tag{3.7.9}$$

$$\psi_n(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}\, e^{i\boldsymbol{k}_n \boldsymbol{r}} = \frac{1}{\sqrt{V}}\, e^{i(\boldsymbol{p}_n/\hbar)\boldsymbol{r}} \tag{3.7.10}$$

$$\boldsymbol{p}_n = \hbar \boldsymbol{k}_n \tag{3.7.11}$$

$$\varepsilon_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2 \boldsymbol{k}_n{}^2}{2m} = \frac{\boldsymbol{p}_n{}^2}{2m} = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{n_x{}^2}{L_x{}^2} + \frac{n_y{}^2}{L_y{}^2} + \frac{n_z{}^2}{L_z{}^2}\right) \tag{3.7.12}$$

$$n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$$

ただし，$V = L_x L_y L_z$ は 3 次元の箱の体積である．

さて，上の式を使って量子状態の数を求めよう．最初に体積 V の立方体 $(L_x = L_y = L_z = L)$ の箱の中に粒子が 1 個入っている場合を考える．量子状態を運動量空間で示すと，$(p_x, p_y, p_z) = (2\pi\hbar n_x/L, 2\pi\hbar n_y/L, 2\pi\hbar n_z/L)$ であるから，それらは**図 3.7** に記入した各点である（ただし 2 次元で表した）．エネルギーが $0 \sim \varepsilon$ の状態数 $\Omega(\varepsilon)$ は，図に示すように，運動量空間で半径 $\sqrt{2m\varepsilon}$ の球内にある状態数に等しい（$\because\ |p| \leq \sqrt{2m\varepsilon}$）．体積 $(2\pi\hbar/L)^3 = h^3/V$ に 1 個

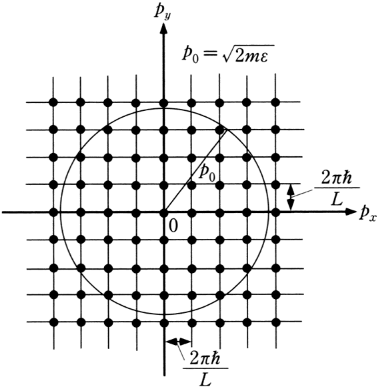


図 3.7　運動量空間（2 次元）で示した箱の中の粒子の状態（●印）．$n_x, n_y=0, \pm 1, \pm 2, \cdots$.

の状態があるから，$0\sim\varepsilon$ の状態数は

$$\Omega(\varepsilon)=\frac{V}{h^3}\frac{4\pi}{3}(2m\varepsilon)^{3/2} \tag{3.7.13}$$

以上，進行波の関数（3.7.10）を用いて $\Omega(\varepsilon)$ を求めたが，定常波の関数（3.3.10）を用いても同じ結果が得られる（章末問題 3.5 参照）．

次に粒子が N 個の場合を考察する．理想気体であるから，粒子間の相互作用がないので，箱の中のハミルトニアンは

$$\hat{H}=\sum_{j=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\triangle_j\right) \tag{3.7.14}$$

前節で述べたように（(3.6.8) ～ (3.6.10)），$\hat{H}\Psi=E\Psi$ において Ψ と E は $\hat{H}_j=-[\hbar^2/(2m)]\cdot\triangle_j$ の固有関数と固有値を用いて書くことができる．それらに，(3.7.10) と (3.7.12) を用いると

$$\Psi=\frac{1}{V^{N/2}}\prod_{j=1}^{N}e^{i(\boldsymbol{p}_{jn}/\hbar)\boldsymbol{r}} \tag{3.7.15}$$

$$E=\sum_{j=1}^{N}\frac{\boldsymbol{p}_{jn}{}^2}{2m}=\sum_{j=1}^{N}\frac{p_{jnx}{}^2+p_{jny}{}^2+p_{jnz}{}^2}{2m} \tag{3.7.16}$$

ただし，$L_x=L_y=L_z=L$ として

$$p_{jnx}=\frac{2\pi\hbar n_{jx}}{L}\quad p_{jny}=\frac{2\pi\hbar n_{jy}}{L}\quad p_{jnz}=\frac{2\pi\hbar n_{jz}}{L}\quad n_{jx}, n_{jy}, n_{jz}=0, \pm 1, \pm 2, \cdots \tag{3.7.17}$$

この場合，量子状態は $3N$ 次元の運動量空間 $(\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2, \cdots, \boldsymbol{p}_N)$ の体積 $(2\pi\hbar)^{3N}/V^N=h^{3N}/V^N$ 当たり 1 個の割合で一様に分布している．(3.7.13)

と同様に，エネルギーが $0 \sim \varepsilon$ の量子状態の数 $\Omega(E)$ は運動量空間で半径 $\sqrt{2mE}$ の $3N$ 次元の球内にある状態数に等しい．ところで，n 次元空間における半径 R の球の体積は次式で与えられる（§A.3, (A.3.4)）．

$$V_n(R) = \frac{2\pi^{n/2}}{n\Gamma(n/2)} R^n \tag{3.7.18}$$

ただし，$\Gamma(z)$ はガンマ関数である（§A.2 参照）．上式で $n = 3N, R = \sqrt{2mE}$ として

$$\Omega(E, V, N) = \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{2\pi^{3N/2}}{3N\Gamma(3N/2)} (2mE)^{3N/2} \tag{3.7.19}$$

ただし，左辺で体積と粒子数を明示した．上式で E，V はマクロな量で Ω は膨大な数であるから，量子状態は運動量空間内に連続的に分布していると考えてよい．また，Ω は E の連続関数とみなすことができる．

今までは N 個の粒子に番号をつけて，互いに区別できるものとして，話を進めてきた．しかし，§3.5 で述べたように，一般に同種粒子は区別できない．固体中の原子のように粒子の位置が決まっている（局在している）ときは同種粒子でも区別できるが，気体中の分子のように，粒子の位置が決まっていない（非局在の）場合には，粒子の同等性を考慮する必要がある．対象とする系が**局在系**（localized system）か**非局在系**（non-localized system）かによって，ミクロな状態の統計が異なるので，マクロな状態量に影響を与えるのである．粒子が区別できて，各粒子に番号をつけることができれば，一つの配置は粒子の入れ替えによって $N!$ 通りに数えられる．したがって，粒子を区別できるとして求めた状態数 (3.7.19) は，粒子の同等性を考慮すると，$N!$ で割らなければならない．よって，理想気体の状態数に対する正しい式は

$$\Omega(E, V, N) = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \frac{2\pi^{3N/2}}{3N\Gamma(3N/2)} (2mE)^{3N/2} \tag{3.7.20}$$

上式の $N!$ を**ギブズの修正因子**という．$E \sim E + dE$ の状態数を $D(E)\,dE$ とすれば

$$D(E)\,dE = \frac{\partial \Omega}{\partial E}\,dE \tag{3.7.21}$$

である．ただし，$D(E)$ は単位エネルギー幅に含まれる状態数で**状態密度** (state density) と呼ばれる．(3.7.20), (3.7.21) より

$$D(E, V, N) = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)E} \tag{3.7.22}$$

(b) 理想気体 (半古典論)

古典力学では，系の状態は位置 q と運動量 p で指定される．例えば，粒子が 1 個のとき，直交座標を用いると，(x, y, z, p_x, p_y, p_z) を与えれば運動状態が決まる．一般に，位置と運動量とを座標とする空間を**位相空間** (phase space) という．1 粒子の運動状態は 6 次元の位相空間の 1 点で指定されるのである．このような空間を **μ 空間**[1] という．粒子数が N 個のときは，運動状態は $(x_i, y_i, z_i, p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}\,; i = 1, 2, \cdots, N)$ で指定されるので，位相空間は $6N$ 次元となる．この空間を **Γ 空間**[2] という．なお，位相空間の 1 点は運動状態を代表すると考えられるので**代表点** (representative point) と呼ばれる．

さて，古典力学では q と p はどちらも連続的な値をとるから，状態数 (代表点の数) は無限大となる．一方，量子論ではハイゼンベルクの不確定性原理により，q と p の不確定さの間には (3.1.5) の関係

$$\Delta q \Delta p \sim h \tag{3.7.23}$$

があるので，これ以上詳細に q と p の値を定めることができない．すなわち 1 個の粒子の場合には，位相空間内の $\Delta x\Delta p_x \cdot \Delta y\Delta p_y \cdot \Delta z\Delta p_z \sim h^3$ の領域に入っている点は区別できない．よって，この領域に入っている点はどれも同じミクロな状態を表していることになる．換言すると，1 粒子では 6 次元空間の $\Delta x\Delta p_x \cdot \Delta y\Delta p_y \cdot \Delta z\Delta p_z \sim h^3$ の領域に 1 個の量子状態があるとみなせる．同様に考えて，N 粒子系では，位相空間の

$$\prod_{i=1}^{N} \Delta x_i\Delta p_{ix} \cdot \Delta y_i\Delta p_{iy} \cdot \Delta z_i\Delta p_{iz} = h^{3N} \tag{3.7.24}$$

の領域に 1 個の量子状態があるとする．上式で ～ ではなくて等号を用いた理

---

1) molecule の頭文字 m のギリシャ文字に由来する．
2) Gas の頭文字 G のギリシャ文字に由来する．

由は，このようにすると，すぐ下で示すように，量子論の結果を再現するからである．さらに，次節で簡単な例でそれを確認することにする．

さて，以上の半古典的方法に基づいて状態数を求めてみよう．理想気体では，N 個の粒子のエネルギーは

$$E = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{p}_i{}^2 = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N}(p_{ix}{}^2 + p_{iy}{}^2 + p_{iz}{}^2) \tag{3.7.25}$$

エネルギーが $0 \sim E$ のミクロな状態の数を $\Omega(E)$ とすると，$\Omega(E)$ は $0 \sim E$ の範囲の位相空間の体積を h^{3N} で割れば得られる．すなわち

$$\Omega(E) = \frac{1}{h^{3N}}\int_V d\boldsymbol{r}_1\int_V d\boldsymbol{r}_2\cdots\int_V d\boldsymbol{r}_N\int d\boldsymbol{p}_1\int_{0\leq\sum_{i=1}^{N}\frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m}\leq E} d\boldsymbol{p}_2\cdots\int d\boldsymbol{p}_N \tag{3.7.26}$$

上式で $\boldsymbol{r}_i$ についての積分は V^N を与える．$\boldsymbol{p}_i$ の積分における，エネルギーについての条件は運動量に対して，$0 \leq \sum_{i=1}^{N}(p_{ix}{}^2 + p_{iy}{}^2 + p_{iz}{}^2) \leq 2mE$ の条件となる．したがって，$\boldsymbol{p}_i$ についての積分は $\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2, \cdots, \boldsymbol{p}_N$ からなる $3N$ 次元空間における半径 $\sqrt{2mE}$ の球の体積を与える．(3.7.18) を用いて

$$\Omega(E, V, N) = \frac{V^N}{h^{3N}}\frac{2\pi^{3N/2}}{3N\Gamma(3N/2)}(2mE)^{3N/2} \tag{3.7.27}$$

この式は (3.7.19) の量子論に基づく式と一致する．したがって，(3.7.24) の妥当性が示された．

最後に粒子の同等性を考慮するため，上式を $N!$ で割ると，(3.7.20) が得られる．

§3.8　位相空間における量子状態の数

前節において，古典力学で量子状態の数を評価する場合，位相空間 (q, p) の 2 次元当たり

$$\Delta q \Delta p \sim h \tag{3.8.1}$$

の領域に 1 個の量子数があるとした．このことを簡単な例で示してみよう．

§2.2 (b) で述べた調和振動子のエネルギーは (2.2.12), (2.2.16) より

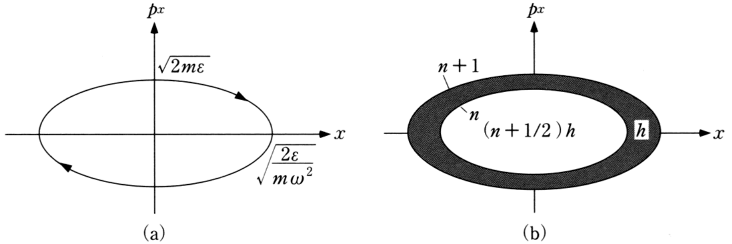


図 3.8　調和振動子．(a) 位相空間上での代表点の運動，(b) 位相空間上で量子状態 n と $(n+1)$ の間に挟まれた面積は h に等しい．

$$\varepsilon = \frac{p_x{}^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \tag{3.8.2}$$

この式を変形して

$$\frac{x^2}{2\varepsilon/(m\omega^2)} + \frac{p_x{}^2}{2m\varepsilon} = 1 \tag{3.8.3}$$

この式を位相空間 (x, p_x) 上で図示すると**図 3.8 (a)** のように楕円になる．矢印は位相空間上における代表点の運動方向を示す ($p_x > 0$ のとき $\dot{x}>0$，$p_x < 0$ のとき $\dot{x} < 0$)．図の楕円の面積は

$$\pi\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m\omega^2}}\sqrt{2m\varepsilon} = \frac{2\pi\varepsilon}{\omega} = \frac{2\pi(n+1/2)\hbar\omega}{\omega} = \left(n+\frac{1}{2}\right)h \tag{3.8.4}$$

となる．ただし，エネルギー ε に量子論の結果 (3.3.14) を用いた．この結果を**図 3.8 (b)** に示した．量子数 n と $n+1$ の間に挟まれた面積は h で，2 次元の位相空間の領域 h 当たり 1 個の量子状態があることがわかる．

[**例題 3.9**]　1 次元の箱 (大きさ L) に入っている粒子について，位相空間の領

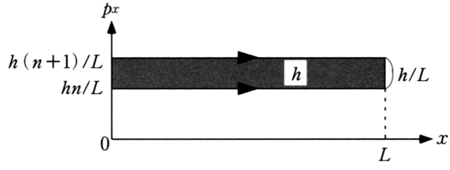


図 3.9　1 次元の箱 (大きさ L) の中の粒子．位相空間上で量子状態 n と $(n+1)$ の間に挟まれた面積は h に等しい．

域 h 当たり1個の量子状態があることを示せ．

［**解**］ 量子数 n に対応する運動量は (3.7.6), (3.7.4) より $p_{xn} = \hbar k_n = 2\pi\hbar n/L = hn/L$ であるから，量子数 n と $n+1$ に対応する運動は位相空間上では，**図 3.9** の2本の横線で示される．これらの線で挟まれた面積は $(h/L)L = h$ であるから，位相空間の領域 h 当たり1個の量子状態がある．

問　　題

3.1 調和振動子について，$\psi(x) = Nx\exp(-\alpha^2x^2/2)$ の形の波動関数を仮定する．

(a) 規格化定数 N を求めよ．

(b) ψ が時間に依存しないシュレーディンガー方程式を満たすような定数 α とエネルギー固有値 E を求めよ．

3.2 水素類似原子の基底状態のエネルギー固有関数は $\psi_{1s} = Ne^{-ar}$ である．

(a) 規格化定数 N を求めよ．

(b) 対応する固有値 E_{1s} を求めよ．

(c) 期待値について，次式（ビリアル定理）が成立することを示せ．

$$\langle V\rangle = -2\langle K\rangle \tag{1}$$

なお，必要に応じて次の公式を用いよ．

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax}\,dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \tag{2}$$

3.3 量子力学の基本仮定によれば，エネルギー，運動量，角運動量などの古典的物理量 $F(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})$ から導かれる演算子 $\hat{F} = F(\boldsymbol{r}, (\hbar/i)\nabla)$ について，系の任意の二つの状態を Ψ, Φ とすれば

$$\int \Psi\hat{F}\Phi\,d\boldsymbol{r} = \int \Phi\hat{F}^*\Psi\,d\boldsymbol{r} \tag{3}$$

が成立する．ただし，$\hat{F}^*$ は $\hat{F}$ の表式中の i をすべて $-i$ に置き換えて得られる演算子である．なお，(3) が成立するような演算子 $\hat{F}$ を**エルミート演算子** (Hermitian operator) という[1]．

---

1) (3) が成立するとき，$\int \Psi^*\hat{F}\Phi\,d\boldsymbol{r} = \int \Phi\hat{F}^*\Psi^*\,d\boldsymbol{r}$ となる．通常，この式を書き直した $\left(\int \Phi^*\hat{F}\Psi\,d\boldsymbol{r}\right)^* = \int \Psi^*\hat{F}\Phi\,d\boldsymbol{r}$ をエルミート演算子の定義とする．(3) はランダウ (Landau) による定義で，通常の定義より簡明である．

(a) エルミート演算子の固有値は実数であることを示せ．

(b) エルミート演算子の異なった固有値に対応する波動関数は直交することを示せ．

3.4　系の一般的状態はエネルギー固有関数 $\phi_i(\boldsymbol{r})$ の一次結合によって

$$\Psi(\boldsymbol{r}, t) = \sum_i c_i(t)\phi_i(\boldsymbol{r})$$

の形に表される（(3.4.1)）．この式を時間に依存するシュレーディンガー方程式 $\widehat{H}\Psi = i\hbar(\partial\Psi/\partial t)$ に代入して

$$\Psi(\boldsymbol{r}, t) = \sum_i c_i(0)\, e^{-(i/\hbar)E_i t}\phi_i(\boldsymbol{r}) \tag{4}$$

を導け．ただし，$\phi_i(\boldsymbol{r})$ の規格直交性 (3.3.8) を用いよ．

3.5　箱の中の自由粒子のエネルギー固有関数と固有値が (3.3.10), (3.3.11) のとき，エネルギーが $0 \sim \varepsilon$ の状態数 $\Omega(\varepsilon)$ を求めよ．

4　統計力学の基本原理

本章では，まず，気体の拡散を例にして，ミクロな分子運動の総合的な結果として実現されるマクロな平衡状態の特性を述べる．次に，固体の振動子系の量子状態を論じた後，閉じた系（エネルギー E，体積 V，粒子数 N が一定の系）のエントロピーの統計力学的な定義式 $S(E, V, N) = k_B \ln W(E, V, N)$ を導入する（k_B はボルツマン定数，W は系の量子状態の数）．この式はミクロな系に適用される量子力学とマクロな系の熱力学とを橋渡しする重要な式であって，それを基にして，さまざまな熱力学の状態量が計算される．例として，固体の振動子系と理想気体を取り上げる．

§4.1　ミクロな状態とマクロな状態－気体の拡散

われわれが統計熱力学で対象とするマクロな系は 6×10^{23} 個（1 mol）程度の粒子から成る．そのようなマクロな系の振る舞いを示す簡単な例として理想気体の拡散を取り上げよう．**図 4.1** において，N 個の気体分子がはじめ容器の左半分に閉じこめられていたとする．各分子は他の分子や容器の壁と衝突しながら，絶えず運動の方向と速さを変えている．境目の板 A を取り去ると，穴を通った分子は右半分の領域に入る．時間が経過すると次第に右半分の分子数が増えるが，中には逆戻りするものもある．しかし，十分長時間の後には，容器の右半分と左半分にほぼ $N/2$ 個ずつの粒子があると予想される．ただし分子は穴を通って自由に左右に移動できるので，左右に存在する分子数は平均値 $N/2$ の値を中心として絶えず揺らいでいるはずである．次に，この揺らぎがどの程度になるか検討してみよう．

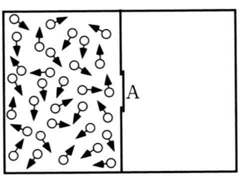


図 4.1　分子の拡散（拡散前）

まず，N 個の分子のうち，n 個が容器の右半

分に存在する確率 $P_N(n)$ を求めよう．N 個の分子から n 個を選ぶ方法の数は ${}_NC_n$，1 個の分子が右半分にある確率は 1/2 であるから，n 個が右半分にある確率は $(1/2)^n$，同様に，残りの $N-n$ 個が左半分にある確率は $(1/2)^{N-n}$ である．$P_N(n)$ はこれらの積であるから

$$P_N(n) = {}_NC_n\left(\frac{1}{2}\right)^n\left(\frac{1}{2}\right)^{N-n} = {}_NC_n\left(\frac{1}{2}\right)^N \tag{4.1.1}$$

ただし

$${}_NC_n = \frac{N!}{n!\,(N-n)!} \tag{4.1.2}$$

$n=0$ から N までの確率の和は 1 でなければならないから

$$\sum_{n=0}^{N} P_N(n) = 1 \tag{4.1.3}$$

のはずである．これは次のようにして示される．2 項定理によると

$$(x+y)^N = \sum_{n=0}^{N} {}_NC_n x^n y^{N-n} \tag{4.1.4}$$

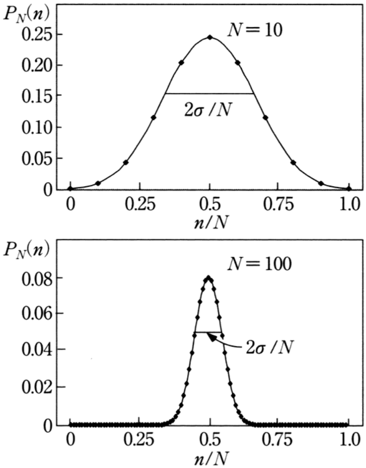


図 4.2　分子 N 個のうち n 個が容器の右半分にある確率 $P_N(n)$．上図は $N=10$，下図は $N=100$ の場合．$2\sigma/N=\sigma/\bar{n}$ は平均値からの相対的な揺らぎ（相対標準偏差）を表す．

である[1]．上式で $x=y=1/2$ とすれば，(4.1.3) が得られる．横軸を n/N にして，$N=10$ と 100 の場合の $P_N(n)$ を示すと，**図 4.2** のようになる．図によると，$P_N(n)$ の値は n の平均値 $\overline{n}=N/2$ $(n/N=1/2)$ をピークとする曲線で，N が大きくなるとピークの幅が狭くなっていることがわかる．

統計では，ばらつきのある量 $x_1, x_2, \cdots, x_n$ があるとき，その平均値 $\overline{x}=\overline{x_i}=\sum_{i=1}^{n} x_i/n$ からの x_i のずれ，$x_i-\overline{x}$ の 2 乗の平均値を**分散** (dispersion) σ^2，分散の平方根 σ を**標準偏差** (standard deviation) という．すなわち

$$\sigma^2 \equiv \overline{(x_i-\overline{x})^2} \tag{4.1.5}$$

2σ はピークの幅の目安を与える．図 4.2 の二つの曲線に平均値に対する相対的な揺らぎ $2\sigma/N$ を記入した[2]．図からわかるように，平均値からの揺らぎの程度は σ で与えられるのである．(4.1.5)から

$$\sigma^2 = \overline{(x_i{}^2-2x_i\overline{x}+\overline{x}^2)} = \overline{x_i{}^2}-2\overline{x}\cdot\overline{x}+\overline{x}^2$$

$$\therefore\ \sigma^2 = \overline{x^2}-\overline{x}^2 \tag{4.1.6}$$

ただし，$\overline{x^2}\equiv\overline{x_i{}^2}$ とした．

上式を用いて $P_N(n)$ の分散 σ^2 を求めよう．一般に n に依存する量を $f(n)$ とし，容器の中で刻々と変わる $f(n)$ の値を測定すると，その平均値は

$$\overline{f(n)} = \sum_{n=0}^{N} f(n)\,P_N(n) \tag{4.1.7}$$

である[3]．上式で $f(n)=n$ とすると，(4.1.1)，(4.1.2) より

$$\overline{n} = \sum_{n=0}^{N} n\,P_N(n) = \sum_{n=1}^{N} n\,P_N(n) = \sum_{n=1}^{N} n\,\frac{N!}{n!\,(N-n)!}\left(\frac{1}{2}\right)^N$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{n=1}^{N}\frac{N\cdot(N-1)!}{(n-1)!\,\{(N-1)-(n-1)\}!}\left(\frac{1}{2}\right)^{N-1}$$

---

1) 例えば，$N=3$ とすると，$(x+y)^3 = {}_3C_3x^3+{}_3C_2x^2y+{}_3C_1xy^2+{}_3C_0y^3 = x^3+3x^2y+3xy^2+y^3$.

2) 詳しくは後述．$2\sigma/N=1/\sqrt{N}$ である((4.1.12)参照)．

3) f を M 回測定すると，M が十分大きいとき，$f(n)$ が得られる回数は $M\,P_N(n)$ である．よって，$\overline{f(n)}=\sum_{n=0}^{N} f(n)\,M\,P_N(n)/M=\sum_{n=0}^{N} f(n)\,P_N(n)$.

上式で $N-1=M, n-1=m$ とおくと，(4.1.3) から

$$\overline{n}=\frac{N}{2}\sum_{m=0}^{M}\frac{M!}{m!(M-m)!}\left(\frac{1}{2}\right)^{M}=\frac{N}{2}\sum_{m=0}^{M}P_M(m)=\frac{N}{2} \quad (4.1.8)$$

となる．この結果は予想の通りである．次に $\overline{n^2}$ の代わりに，$\overline{n(n-1)}$ を求めると，上と同様にして次式が得られる（[例題 4.1] 参照）．

$$\overline{n(n-1)}=\frac{1}{4}N(N-1) \quad (4.1.9)$$

$\overline{n^2}=\overline{n(n-1)}+\overline{n}$ であるから，(4.1.8)，(4.1.9) を用いて

$$\overline{n^2}=\frac{1}{4}N(N-1)+\frac{N}{2}=\frac{1}{4}N(N+1) \quad (4.1.10)$$

(4.1.6)，(4.1.8)，(4.1.10) から

$$\sigma^2=\overline{n^2}-\overline{n}^2=\frac{1}{4}N(N+1)-\frac{N^2}{4}=\frac{N}{4} \quad (4.1.11)$$

$$\therefore\ \sigma=\frac{\sqrt{N}}{2} \quad (4.1.12)$$

この式から，$N=10, 100, 10000, \cdots, 6\times10^{23}$ に対して，$\sigma=1.581, 5.000, 50.000, \cdots, 3.873\times10^{11}$ となる．一方，平均値に対する相対的な揺らぎ（相対標準偏差）は

$$\frac{\sigma}{\overline{n}}=\frac{\sqrt{N}/2}{N/2}=\frac{1}{\sqrt{N}} \quad (4.1.13)$$

よって，$N=10, 100, 10000, \cdots, 6\times10^{23}$ に対して，$\sigma/\overline{n}=0.316, 0.100, 0.010, \cdots, 1.291\times10^{-12}$ となる．すなわち，分子数が 1 mol 程度になると，$P_N(n)$ の曲線は $N/2$ を中心とする極端に鋭いピークを形成する．通常の測定では，相対誤差は 10^{-6} 程度であるから，10^{-12} 程度の相対的揺らぎは全く検出できない．よって，N がアボガドロ（Avogadro）数程度のときは，容器の左右に $N/2$ 個ずつの分子があると断定してよいのである．

[例題 4.1]　式 (4.1.9) が成り立つことを示せ．

[解]

$$\overline{n(n-1)}=\sum_{n=0}^{N}n(n-1)P_N(n)=\sum_{n=2}^{N}n(n-1)P_N(n)=\sum_{n=2}^{N}n(n-1)\frac{N!}{n!(N-n)!}\left(\frac{1}{2}\right)^{N}$$

$$= \frac{1}{4} N(N-1) \sum_{n=2}^{N} \frac{(N-2)!}{(n-2)!\{(N-2)-(n-2)\}!} \left(\frac{1}{2}\right)^{N-2}$$

上式で $m = n-2,\ M = N-2$ とおくと，(4.1.3) を用いて

$$\overline{n(n-1)} = \frac{1}{4} N(N-1) \sum_{m=0}^{M} P_M(m) = \frac{1}{4} N(N-1)$$

さて，N が大きいときの $P_N(n)$ を求めよう．$P_N(n)$ は階乗を含んでいるので，次のスターリングの式を使う (p.299 (A.4.1) 参照)．

$$\ln N! \cong N(\ln N - 1) + \frac{1}{2}\ln(2\pi N) \quad (N \gg 1) \tag{4.1.14}$$

表 A.1 に示すように，N が十分大きいときは上式の第 1 項でも十分である．
(4.1.1)，(4.1.2) より

$$\ln P_N(n) = \ln N! - \ln n! - \ln(N-n)! - N\ln 2$$

$N \gg 1$ のとき $n \gg 1$ であるから[1]，上式の階乗に (4.1.14) を用いて

$$\begin{aligned}
\ln P_N(n) &= N(\ln N - 1) - n(\ln n - 1) - (N-n)\{\ln(N-n) - 1\} \\
&\quad - N\ln 2 + \frac{1}{2}\ln\frac{2\pi N}{2\pi n \cdot 2\pi(N-n)} \\
&= N\ln N - n\ln n - (N-n)\ln(N-n) - N\ln 2 \\
&\quad + n\ln N - n\ln N + \frac{1}{2}\ln\left(\frac{1}{2\pi N}\,\frac{N}{n}\,\frac{N}{N-n}\right) \\
&= -N\ln 2 - n(\ln n - \ln N) - (N-n)\ln(N-n) \\
&\quad + (N-n)\ln N + \frac{1}{2}\ln\left(\frac{1}{2\pi N}\,\frac{N}{n}\,\frac{N}{N-n}\right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\therefore\ \ln P_N(n) &= -N\left(\ln 2 + \frac{n}{N}\ln\frac{n}{N} + \frac{N-n}{N}\ln\frac{N-n}{N}\right) \\
&\quad - \frac{1}{2}\ln\left(2\pi N\frac{n}{N}\,\frac{N-n}{N}\right)
\end{aligned} \tag{4.1.15}$$

上式の第 1 項は，スターリングの式 (4.1.14) の第 1 項だけを使うと得られる．
$N \gg 1$ のとき $n/N \cong 1/2$ としてよいから

$$x = \frac{n}{N} - \frac{1}{2} \tag{4.1.16}$$

---

1) 前述したように，$N \gg 1$ のとき $n/N \simeq 1/2$ としてよい．

とおくと，$|x| \ll 1$ となる．$n/N = 1/2 + x$，$(N-n)/N = 1/2 - x$ であるから，(4.1.15) は

$$\ln P_N(n) = -N\left\{\ln 2 + \left(\frac{1}{2}+x\right)\ln\left(\frac{1}{2}+x\right) + \left(\frac{1}{2}-x\right)\ln\left(\frac{1}{2}-x\right)\right\} - \frac{1}{2}\ln\left\{2\pi N\left(\frac{1}{2}+x\right)\left(\frac{1}{2}-x\right)\right\} \tag{4.1.17}$$

$x \ll 1$ であるから，展開式

$$\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 - \cdots \tag{4.1.18}$$

の第 2 項まで用いると

$$\ln\left(\frac{1}{2} \pm x\right) = \ln(1 \pm 2x) - \ln 2 \cong \pm 2x - 2x^2 - \ln 2$$

この結果を用いて，(4.1.17) は

$$\ln P_N(n) \cong -N\{\ln 2 - 2x^2 + 4x^2 - \ln 2\} - \frac{1}{2}\ln\frac{\pi N}{2}$$

$$= -2Nx^2 + \ln\left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2}$$

$$P_N(n) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}}\, e^{-2Nx^2} \qquad \left(x = \frac{n}{N} - \frac{1}{2}\right) \tag{4.1.19}$$

上式で，n の変化 Δn は 1 を単位としているが，$n \ll N$ なので，x は連続変数とみなすことができる．$\Delta n = N dx$ であるから $P_N(n)\,\Delta n = N\,P_N(n)\,dx = N\sqrt{2/(\pi N)}\,e^{-2Nx^2}dx$ となる．よって $NP_N(n)$ を $P_N(x)$ と書くと $x \sim x + dx$ の確率は

$$P_N(x)\,dx = \sqrt{\frac{2N}{\pi}}\,e^{-2Nx^2}dx \tag{4.1.20}$$

上式は $|x| \ll 1$ の条件で求めた式であるが，N が大きいとき $|x|$ の増加とともに $P_N(x)$ は急激に 0 になるので，$-\infty < x < \infty$ の範囲で成り立つとしてもよい．実際，公式 (A.2.4)

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2}dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \tag{4.1.21}$$

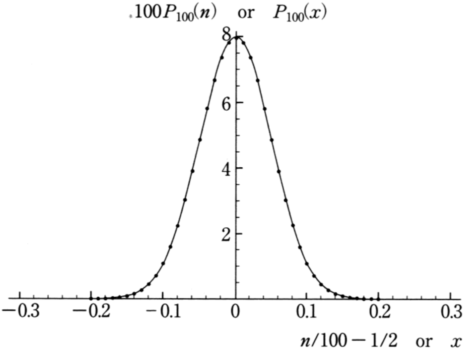


図 4.3 $NP_N(n)$ の分布．点は $N=100$ の場合をプロットしたもの．実線は $x=n/N-1/2$ として，(4.1.20) からの $P_{100}(x)$ の分布．

を用いると

$$\int_{-\infty}^{\infty} P_N(x)\,dx = 1 \tag{4.1.22}$$

すなわち，$-\infty < x < \infty$ の範囲で積分した確率の和は 1 となる（x の範囲は本来 $-1/2 \sim 1/2$ のはずである）．**図 4.3** に $N=100$ の場合の $NP_N(n)$ と $P_N(x)$ の比較を示す．両者はほぼ完全に一致していることがわかる．

一般に，x の分布が (4.1.20) の形で表される場合，**ガウス分布**（Gaussian distribution）または**正規分布**（normal distribution）という．一般式は

$$P(x) = \sqrt{\frac{1}{2\pi{\sigma_0}^2}}\,\exp\{-x^2/(2{\sigma_0}^2)\} \tag{4.1.23}$$

ただし，σ_0 は標準偏差である（章末問題 4.2 参照）．

上で述べた気体の拡散は熱力学における不可逆過程の典型的な例である（p. 12［例題 1.1］参照）[1]．容器の左半分から全体に広がった気体は自然に元に戻ることはないのである．ところで，この N 分子系の拡散をミクロな見地から

1)［例題 1.1］は等温変化の例であるが，解にも述べたように，理想気体の場合は断熱変化（孤立系における変化）と同じ結果を与える．

古典力学で扱うとすると，ハミルトンの正準運動方程式 (2.1.14)

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \qquad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \qquad i = 1, 2, \cdots, 3N \tag{4.1.24}$$

を適用することになる(3Nは系の自由度)．その際，初期条件として拡散前の(左半分にある) 分子の位置と運動量 $q_i(0)$, $p_i(0)$ ($i=1, \cdots, 3N$) を与えて上の方程式を解き，拡散後の平衡状態における(理想的には，$t \to \infty$ の) $q_i(t)$, $p_i(t)$ ($i=1, \cdots, 3N$) を求めればよい．その間の3N個の粒子の運動は6N次元の位相空間における代表点の動きで示される．しかし，このような計算はNがアボガドロ数程度になると，どのようなスーパーコンピューターを用いても不可能である．また，平衡状態においても，ミクロの位置と運動量の値 $q_i(t)$, $p_i(t)$ ($i=1, \cdots, 3N$) は刻々と変わるので，そのように膨大なデータを求めても意味がない．

量子力学を用いて個々の粒子の運動を扱っても，事情は同じである．この場合は (4.1.24) の代わりに，初期状態の波動関数 Ψ_0 を与えて，シュレーディンガーの波動方程式 (3.2.10)

$$\hat{H}\Psi = i\hbar\frac{\partial \Psi}{\partial t} \tag{4.1.25}$$

を解くことになる．ただし，$\hat{H}$ は全系のハミルトニアンである．これを解いて拡散後の平衡状態 Ψ を決めることは古典論の場合よりはるかに大変である．さらに，たとえ Ψ が得られるとしても，後述するように，エネルギー準位間の間隔 δE が e^{-N} のオーダーで (p.83 脚注 2) 参照)，系のエネルギーのぼやけ[1] に比べて遙かに小さいから Ψ が決まらない．また，不確定性原理により系のエネルギーの不確定さは $\Delta E \sim \hbar/\Delta t$ である．状態が定常的であるためには，$\delta E > \Delta E$ でなければならないが，δE がきわめて小さいため，この条件を満たす Δt が膨大となる．すなわち定常状態の実現は不可能である．

---

1) 気体分子は容器の壁と衝突して壁を構成する原子と絶えずエネルギーを交換しているので，完全な断熱壁が可能としても，気体分子の系にはエネルギーのぼやけがある (p. 84)．

以上，ミクロな運動方程式の直接的な適用は不可能で，また意味がない．われわれが必要とする量は分子のミクロな運動の総合的結果として得られる圧力，温度などのマクロな状態量である．これらの量は，後の議論からわかるように，物質のエネルギー固有状態がわかると，統計力学の手法によって求めることができて，分子数が膨大なときは，上で述べた容器の左右における分子数の分布の例からもわかるように，実験精度をはるかに超えた正確さで決定されるのである．

次に，ミクロな視点では，不可逆性にかかわる問題がある．(4.1.24) において，$t \to -t, q_i \to q_i, p_i \to -p_i$ のとき，$H \to H$ である（$\because H = T(p^2, q) + V(q)$，ただし，$p, q$ は各 $3N$ 個の p_i, q_i を表す）．よって，t と p_i の符号を変えても，運動方程式は変わらない．すなわち，運動の方向 p_i を逆転させると，各粒子は時間をさかのぼった元の状態（容器の左半分にある状態）に戻るのである．量子論の式 (4.1.25) についても同様である[1)]．このように，ミクロな見地からは粒子の可逆的な運動は可能である．ただし，このような運動の確率を考慮しなければならない．ある瞬間に，全粒子の $3N$ 個の p_i がすべて $-p_i$ に変わる可能性は極端に小さいのである．実際，そのようなことが起こったとして，全粒子が容器の左半分に集まる確率は，$N = 6 \times 10^{23}$ として

$$\left(\frac{1}{2}\right)^N = 10^{-N\log 2} \cong 10^{-1.81\times 10^{23}}$$

であって，無視できる．すなわち，熱力学における不可逆性は確率まで考慮するとミクロな見地からも正しいのである．

§4.2　固体－振動子の系

ミクロな原子の集合として，今度は金属などの N_0 個の単原子から成る固体

1）$t \to -t, q_i \to q_i, \hat{p}_i \to -\hat{p}_i$ に対して，$\hat{H}(\hat{p}^2, q)$ は不変であるから，(4.1.25) は $\hat{H}\Psi = -i\hbar\partial\Psi/\partial t$ となるが，この式の両辺の複素共役をとると，$\hat{H}\Psi^* = i\hbar\partial\Psi^*/\partial t$（$\because \hat{H}^* = \hat{H}$）を得る．この式は $\Psi^* = \Psi$ とすれば，(4.1.25) と同じである（物理的に意味がある $|\Psi|^2$ は変わらない）．なお，量子論の場合は状態の決定は観測と不可分である．観測に伴う状態の変化を考慮すると，量子論では不可逆性が生じる．

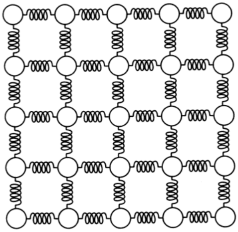


図 4.4　バネでつながれた振動子系のモデル

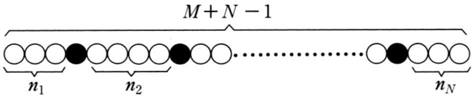


図 4.5　M 個の白石の組み分け（黒石 $N-1$ 個で分割）

を考えることにする．固体の中で各原子は平衡点のまわりを 3 次元の方向で振動している．最も単純なモデルでは，この振動子の系は互いにバネでつながれて独立に振動する N 個 $(N=3N_0)$ の調和振動子の集まりと考えることができる（**図 4.4** 参照）．よって，i 番目の振動子のエネルギーは，古典振動の角振動数を ω として，(3.3.14) から

$$\varepsilon_i = \left(n_i + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \qquad i = 1, 2, \cdots, N \quad n_i = 1, 2, \cdots \tag{4.2.1}$$

この振動子系は外界から孤立しているものとする（全エネルギー E，原子数 N_0 が一定，また体積 V が一定，したがって，原子間隔一定，ω 一定）とする．この系の全エネルギーは，上式から

$$E = \sum_{i=1}^{N} n_i\varepsilon_i = M\hbar\omega + \frac{N\hbar\omega}{2} \tag{4.2.2}$$

$$M = \sum_{i=1}^{N} n_i \tag{4.2.3}$$

固体全体の量子状態は，各振動子の量子状態，すなわち，振動子の量子数の組 $(n_1, n_2, \cdots, n_N)$ によって決まる．よって，E 一定（したがって，M 一定）の場合でも，$(n_1, n_2, \cdots, n_N)$ の相違によって，全系の量子状態は異なる．

ここで，全系の量子状態の数を求めてみよう．その数は**図 4.5** に示すように M 個の白石を $n_1, n_2, \cdots, n_N$ 個ずつに分ける方法の数に等しい（(4.2.3) 参照）．図では N 組に分配した白石の境目に黒石が置いてある．黒石の数は $N-1$ 個である．$M+N-1$ 個の白黒の石を順に並べる方法の数は $(M+N-1)!$ であ

るが，白石と黒石の順序は区別する必要がないから，このような分配法の総数，すなわち全系の量子状態の数は

$$W_N(M) = \frac{(M+N-1)!}{M!(N-1)!} \tag{4.2.4}$$

原子数 N_0 が 1 mol 程度のときは，$N(=3N_0)$，M は十分大きいからスターリングの式 (4.1.14) を用いて (ただし，第 1 項のみ)

$$\begin{aligned}
\ln W_N(M) &= (M+N-1)\{\ln(M+N-1)-1\} - M(\ln M - 1) - \\
&\qquad\qquad (N-1)\{\ln(N-1)-1\} \\
&= (M+N-1)\ln(M+N-1) - M\ln M - (N-1)\ln(N-1) \\
&\cong (M+N)\ln(M+N) - M\ln M - N\ln N \\
&= N\left\{\left(1+\frac{M}{N}\right)\ln(M+N) - \frac{M}{N}\ln M - \ln N - \frac{M}{N}\ln N\right. \\
&\qquad\qquad \left. + \frac{M}{N}\ln N\right\}
\end{aligned}$$

$$\therefore\ \ln W_N(M) = N\left\{\left(1+\frac{M}{N}\right)\ln\left(1+\frac{M}{N}\right) - \frac{M}{N}\ln\frac{M}{N}\right\} \tag{4.2.5}$$

以後の計算を簡単にするため，(4.2.2) の E からエネルギーの零点を $N\hbar\omega/2$ だけずらして

$$E = M\hbar\omega \tag{4.2.6}$$

とする．この式を用いて (4.2.5) の M を E に置き換えると

$$\ln W_N(E) = N\left\{\left(1+\frac{E}{N\hbar\omega}\right)\ln\left(1+\frac{E}{N\hbar\omega}\right) - \frac{E}{N\hbar\omega}\ln\frac{E}{N\hbar\omega}\right\} \tag{4.2.7}$$

上式から W_N は e^N のオーダーの膨大な数であることがわかる．

§4.3　孤立系のエントロピー

前節では孤立したマクロな系(エネルギー E，体積 V，粒子数 N 一定[1] の系)の例として，単原子固体の振動子系を取り上げた．一般にマクロな系には，

1) 振動子系の場合は粒子数 (原子数) を N_0，振動子数を $N(=3N_0)$ としたが，一般には粒子数を N で表すものとする．

(4.2.7) で示したように，膨大な数の量子状態が含まれている．時間の経過とともに，孤立したマクロな系は，粒子間の複雑な相互作用によって，種々の量子状態を実現する．そして，十分長い時間の後には，各量子状態に滞在した時間は一定値に近づくと考えられる．その際，ある特定の量子状態が他の量子状態より大きい確率（長い滞在時間）で実現するという積極的な理由はない．そこで次の原理を仮定する．

等確率の原理（principle of equal *a priori* probabilities）

孤立したマクロの系では，十分長い時間でみると，すべての量子状態が等しい確率で現れる．

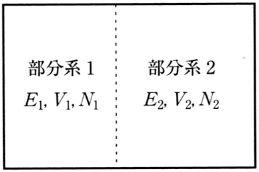


図 4.6　部分系 1 と 2 の接触

上の原理を基にして，部分系 1 と 2 を接触させる場合を考える（**図 4.6**）．接触の前後で系は外界から孤立しているものとする．また，部分系 1，2 は同種粒子を含むものとする．接触後，部分系 1 と 2 の間ではエネルギーと粒子のやりとりがあるが，長時間の後には，全系が平衡に達し，$E_i, V_i, N_i\ (i=1, 2)$ が一定値をとる．このとき，全系と部分系のエネルギー，体積，粒子数をそれぞれ E, V, N および $E_i, V_i, N_i\ (i=1, 2)$ とすると，全系は孤立しているから

$$\left.\begin{aligned} E &= E_1 + E_2 = \text{const} \qquad \therefore\ dE_1 = -dE_2 \\ V &= V_1 + V_2 = \text{const} \qquad \therefore\ dV_1 = -dV_2 \\ N &= N_1 + N_2 = \text{const} \qquad \therefore\ dN_1 = -dN_2 \end{aligned}\right\} \tag{4.3.1}$$

二つの部分系は統計的に独立と考えられるから，全系の量子状態の数 $W(E, V, N)$ は，部分系 1,2 の量子状態の数 $W_1(E_1, V_1, N_1)$，$W_2(E_2, V_2, N_2)$ の積になる．

$$W(E, V, N) = W_1(E_1, V_1, N_1)\, W_2(E_2, V_2, N_2) \tag{4.3.2}$$

上式の全微分をとると

$$dW = W_2 dW_1 + W_1 dW_2 \tag{4.3.3}$$

この式を (4.3.2) で割ると

$$d\ln W = d\ln W_1 + d\ln W_2 \tag{4.3.4}$$

等確率の原理によって，各量子状態は同じ確率で実現するから，平衡状態は最も可能性の高い状態，すなわち，W 最大の状態になるはずである．よって，平衡状態で

$$d\ln W = 0 \qquad \ln W = \ln W_{\max} \tag{4.3.5}$$

次に，この系を熱力学で記述する．全系と部分系のエントロピーをそれぞれ S および S_1, S_2 とすると，S は示量性状態量であるから（§1.4，p.13）

$$S(E, V, N) = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2) \tag{4.3.6}$$

ただし，系の全体としての並進や回転の運動はないとして，内部エネルギー U を全エネルギー E とした．上式の全微分をとると

$$dS = dS_1 + dS_2 \tag{4.3.7}$$

平衡状態ではエントロピーは極大である．すなわち

$$dS = 0 \qquad S = S_{\max} \tag{4.3.8}$$

(4.3.4)，(4.3.5) と (4.3.7)，(4.3.8) を比較すると $\ln W$ と S は同じ振る舞いをしていることがわかる．よって，これらの間に比例関係が成り立つものとして，

$$\boxed{S(E, V, N) = k_B \ln W(E, V, N)} \tag{4.3.9}$$

とする．k_B は後に決められる定数であるが (p.87)，前もって示すと，気体定数 R をアボガドロ定数 N_A で割ったもので，ボルツマン定数と呼ばれる．

$$k_B \equiv R/N_A = 1.38065 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\,K^{-1}} \tag{4.3.10}$$

(4.3.9) は統計力学と熱力学を橋渡しする重要な式である．何故ならば，着目した系の量子状態の数 W を求めれば，次に示すように，この式を経由していろいろな状態量を計算することができるからである．

(1.6.4) より，1 成分系では

$$dE = TdS - PdV + \mu dN \tag{4.3.11}$$

ただし，U を E で表し，μ を粒子 1 個当たりの化学ポテンシャルとした．上式から

$$\frac{1}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N}\qquad \frac{P}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N}\qquad \frac{\mu}{T}=-\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} \tag{4.3.12}$$

したがって，(4.3.9) を基にして，S が自然な変数 E, V, N の関数として得られていれば，上式により，T, P, μ が求められるのである．また，他の状態量 H, A, G なども (4.3.9)，(4.3.12) を通して計算できる（章末問題 4.4 参照）．

ここで，(4.3.12) の第 1 式の意味を説明しておこう．いま，二つの物体 1，2 を接触させてエネルギー E_1, E_2 が交換される場合を考える（粒子数 N_1, N_2 は変わらないとする）．ただし，接触の前後で全系は外界から孤立しているものとする．このとき全系のエネルギー $E=E_1+E_2=\mathrm{const}$ で $dE_1=-dE_2$ である．また，(4.3.6) が成立する．(4.3.6) の両辺を E_1 で偏微分すると

$$\frac{\partial S}{\partial E_1}=\frac{\partial S_1}{\partial E_1}+\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\frac{dE_2}{dE_1}=\frac{\partial S_1}{\partial E_1}-\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \tag{4.3.13}$$

平衡状態ではエントロピーが極大であるから，上式の両辺は 0 である．このときの 1，2 のエネルギー配分を $E_1{}^*, E_2{}^*$ とすれば，$S_{\max}(E_1{}^*, E_2{}^*)=S_1(E_1{}^*)+S_2(E_2{}^*)$ である．非平衡のときは，二つの物体を接触させたとき，S は増加する．$\partial S_1/\partial E_1>\partial S_2/\partial E_2$ のときは，上式から $\partial S/\partial E_1>0$ となるから，E_1 が増加（2 から 1 にエネルギーが移動）することによって，S が増加する．逆に $\partial S_1/\partial E_1<\partial S_2/\partial E_2$ のときは，$\partial S/\partial E_1<0$ となるから，E_1 が減少（1 から 2 にエネルギーが移動）することによって，S が増加する．まとめると**表 4.1** の第 1，2 列のようになる．一方，われわれの経験によると，表の第 3 列に示したように，エネルギーは温度が高い方から低い方へ移動する．このようにして，$(\partial S/\partial E)_{V,N}$ は温度の尺度となるので，(4.3.12) の第 1 式が妥当であることが

表 4.1　温度の定義

(4.3.13) の関係	エネルギー移動	経験
(1) $\partial S_1/\partial E_1>\partial S_2/\partial E_2$	$2\rightarrow 1$	$T_1<T_2$
(2) $\partial S_1/\partial E_1<\partial S_2/\partial E_2$	$1\rightarrow 2$	$T_1>T_2$
(3) $\partial S_1/\partial E_1=\partial S_2/\partial E_2$	なし（平衡）	$T_1=T_2$

わかる．この式に (4.3.9) を代入すると

$$\frac{1}{T} = k_{\mathrm{B}}\left(\frac{\partial \ln W(E, V, N)}{\partial E}\right)_{V,N} \tag{4.3.14}$$

この式が統計力学における温度の定義である．すなわち，$\partial E/\partial W$ が温度の尺度を与える．k_{B} は温度目盛を絶対温度に合わせるための定数と考えてよい．

§4.4 固体 (振動子系) のエントロピーと熱容量

ここで，(4.3.9) を用いて§4.2 で取り上げた固体振動子系のエントロピーを求めることにしよう．$W(E, V, N)$ として，(4.2.7) を用いることになるが，その際，次に述べる問題がある．

(4.2.2) において，全系のエネルギー E を独立な N 個の振動子のエネルギーの単純な和とした．その場合，量子状態の数 $W_N(E, V, N)$ は(4.2.6) (または (4.2.2)) を満足するエネルギーのときだけ，大きい値となり，他のエネルギーでは 0 となる．しかし，振動子間に弱いながらも相互作用があるので，それに相当するエネルギーのわずかな寄与がある．このエネルギーを加えると，(4.2.6) の一つの M で指定される準位は $W_N(M)$ 個の異なるエネルギー準位に分かれる[1]．このことを考慮すると，(4.2.7) において，E は連続的に変化すると考えてよい．(4.2.6) において，M の変化 ΔM は 1 を単位としているが，$M \gg 1$ であるから，$\Delta M = dE/\hbar\omega$ としてよい．よって，$W_N(M)\,\Delta M = W_N(E)\,dE/\hbar\omega$ となる．$W_N(E)/\hbar\omega$ を $D_N(E)$ と書くと $E \sim E + dE$ の状態数は

$$D_N(E)\,dE = W_N(E)\,dE/(\hbar\omega) \tag{4.4.1}$$

$D_N(E)$ は状態密度である[2]．さて，振動子系は孤立しているとしたが，一般

---

1) 量子力学の言葉を使うと，相互作用の項が摂動項としてハミルトニアンに加わり，縮退していた準位が分裂する．なお，分裂したエネルギーの間隔は極めて小さいが不連続である．連続エネルギーとなるのは，自由空間における粒子のように，位置座標が限定されていない場合である．

2) $D_N(E)$ の逆数が平均のエネルギー間隔である．$W_N(E)$ は e^N のオーダーであるから (p. 79)，$1/D_N(E) \sim \hbar\omega\, e^{-N}$ となって，平均のエネルギー間隔は極めて小さくなる．

に，厳密に外界から孤立している系はあり得ない．物体とそれを取り巻く外界との間には何らかの相互作用があり，それに伴って，物体のエネルギーはわずかではあるが揺らいでいる．振動子系の場合，この揺らぎのエネルギーを $\varDelta E$ とすると，(4.3.9) の右辺に代入すべき $W(E, V, N)$ は $E \sim E + \varDelta E$ の状態数でなければならない．(4.4.1)を用いると

$$W(E, V, N) = D_N(E)\varDelta E = W_N(E)\varDelta E/(\hbar\omega) \qquad (4.4.2)$$

上式で V を明示したのは，右辺の ω が V に依存するからである．この式を (4.3.9) に代入すると振動子系のエントロピーとして

$$S(E, V, N) = k_{\mathrm{B}} \ln W_N(E) + k_{\mathrm{B}} \ln\{\varDelta E/(\hbar\omega)\} \qquad (4.4.3)$$

上式で第 2 項は第 1 項に比べて無視できる．なぜならば，(4.2.7) から第 1 項は $k_{\mathrm{B}}N$ のオーダーであるのに対し，第 2 項は $\varDelta E$ を過大に見積もって $N\hbar\omega$ としても[1]，$k_B \ln N$ にしかならないからである．したがって，揺らぎによるエネルギー幅はエントロピーの値に寄与しない．(4.4.3) の第 1 項に (4.2.7) を代入すると，N 個の振動子系のエントロピーは

$$S(E, V, N) = Nk_{\mathrm{B}}\left\{\left(1 + \frac{E}{N\hbar\omega}\right)\ln\left(1 + \frac{E}{N\hbar\omega}\right) - \frac{E}{N\hbar\omega}\ln\frac{E}{N\hbar\omega}\right\} \quad (4.4.4)$$

このように，孤立系は外界との弱い相互作用によってエネルギーの揺らぎ $\varDelta E$ を生じ，十分長い時間が経過すると，$\varDelta E$ のエネルギー範囲にある無数の量子状態が実現する．したがって，(4.3.9) 右辺の $W(E, V, N)$ は，揺らぎのエネルギー $\varDelta E$ を含めて，$E \sim E + \varDelta E$ の状態数とすべきである．この場合，各状態が占める確率の分布を**ミクロカノニカル分布** (microcanonical distribution) または**小正準分布**という．この分布による量子状態はすべて等しい確率で現れる (等確率の原理)．なお，上の例からもわかるように，揺らぎの幅 $\varDelta E$ に基づく項はエントロピーの値に寄与しない．

次に (4.3.12) より，$(\partial S/\partial E)_{V,N} = 1/T$ である．左辺に (4.4.4) を用いると

1) 系と外界の間のエネルギーのやりとりは振動子のエネルギー単位で行われるから，$\varDelta E$ は $\hbar\omega$ のオーダーと考えられる．

$$\frac{k_B}{\hbar\omega}\left\{\ln\left(1+\frac{E}{N\hbar\omega}\right)-\ln\frac{E}{N\hbar\omega}\right\}=\frac{1}{T}$$

{　} 内は $\ln\{(1+E/(N\hbar\omega))/(E/(N\hbar\omega))\}=\ln(1+N\hbar\omega/E)$ となるから，上式は

$$1+N\hbar\omega/E=e^{\hbar\omega/(k_B T)} \tag{4.4.5}$$

これを E について解き，0 点のシフト $N\hbar\omega/2$ を元に戻すと（(4.2.2), (4.2.6) 参照）

$$E=\frac{N\hbar\omega}{2}+\frac{N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/(k_B T)}-1} \tag{4.4.6}$$

この式から定積熱容量を求めると

$$C_V=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V=Nk_B\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2\frac{e^{\hbar\omega/(k_B T)}}{(e^{\hbar\omega/(k_B T)}-1)^2} \tag{4.4.7}$$

これが N 個の振動子（原子数を N_0 とすると $N=3N_0$）より成る単原子固体の熱容量の式で，アインシュタインにより求められたものである．(4.4.7) は次のように書き直すことができる．

$$C_V=3N_0k_B\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2\frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T}-1)^2}\qquad \Theta_E\equiv\frac{\hbar\omega}{k_B} \tag{4.4.8}$$

Θ_E は温度の次元をもち，（アインシュタインの）比熱の**特性温度** (characteris-

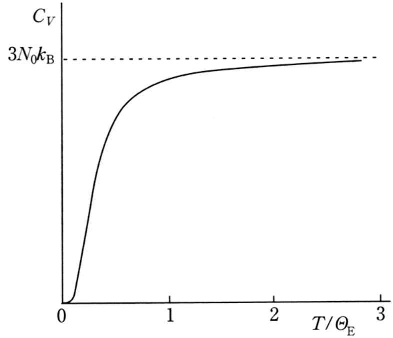


図 4.7　固体の定積熱容量の温度変化（アインシュタイン模型）

tic temperature）と呼ばれる．C_V の温度依存性を**図 4.7** に示す．$T \ll \Theta_\mathrm{E}$ のときは，上式から

$$C_V \cong 3N_0 k_\mathrm{B}\left(\frac{\Theta_\mathrm{E}}{T}\right)^2 e^{-\Theta_\mathrm{E}/T} \tag{4.4.9}$$

$T \to 0$ で，$C_V \to 0$ となる[1]．また，$T \to \infty$ では $C_V = 3N_0 k_\mathrm{B}$（$\because\ e^{\Theta_\mathrm{E}/T} \cong 1 + \Theta_\mathrm{E}/T$）である．よって，固体の高温におけるモル熱容量は $3N_\mathrm{A}k_\mathrm{B} = 3R \cong 25\ \mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$ に近い．これを**デュロン-プチ**（Dulong-Petit）**の法則**という．

§4.5　理想気体のエントロピーと熱力学の状態量

（3.7.22）より，N 個の粒子から成る理想気体では，$E \sim E + dE$ の状態数を $D(E)\,dE$ とすれば

$$D(E, V, N) = \frac{V^N}{N!h^{3N}}\frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)\,E} \tag{4.5.1}$$

である（$D(E)$ は状態密度）．理想気体を孤立系にしたとき，外界との相互作用によるエネルギーの揺らぎを ΔE とすると，$E \sim E + \Delta E$ の状態数は $W(E, V, N) = D(E, V, N)\Delta E$ である．よって，（4.3.9）よりエントロピーは

$$S(E, V, N) = k_\mathrm{B}\ln\left(\frac{V^N}{N!h^{3N}}\frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)}\frac{\Delta E}{E}\right) \tag{4.5.2}$$

（A.2.6）より，$\Gamma(3N/2) = (3N/2-1)!$ である．階乗にスターリングの式（の第 1 項）を用いると

$$S(E, V, N) = k_\mathrm{B}\left[N\ln V - N(\ln N - 1) - \left(\frac{3N}{2} - 1\right)\left\{\ln\left(\frac{3N}{2} - 1\right) - 1\right\}\right.$$
$$\left. - \frac{3N}{2}\ln h^2 + \frac{3N}{2}\ln(2\pi mE) + \ln\frac{\Delta E}{E}\right] \tag{4.5.3}$$

[　] 内の第 3 項を $-(3N/2)\{\ln(3N/2) - 1\}$ で近似すると，第 1 ～ 3 項の和は $N\ln(V/N) - (3N/2)\ln(3N/2) + (5/2)N$ となる．この結果を上式に入れて

1）実験によると $T \to 0$ で C_V は T^3 に比例して 0 に近づく．（4.4.8）ではこの結果を説明できない．後に述べるデバイ（Debye）の理論ではこれは正しく記述される（p.218,（10.2.12））．

$$S(E, V, N) = Nk_{\mathrm{B}}\left[\ln\left\{\frac{V}{N}\left(\frac{4\pi mE}{3h^2N}\right)^{3/2}\right\} + \frac{5}{2}\right] \qquad (4.5.4)$$

ただし，$k_{\mathrm{B}}\ln(\varDelta E/E)$ の項は他の項に比べて小さいので省略した．

次に (4.3.12) を用いて，熱力学の状態量を求めてみよう．まず第 1 式 $1/T = (\partial S/\partial E)_{V,N}$ から

$$\frac{1}{T} = Nk_{\mathrm{B}}\frac{(3/2)\,E^{1/2}}{E^{3/2}} \qquad \therefore\ E = \frac{3}{2}Nk_{\mathrm{B}}T \qquad (4.5.5)$$

理想気体の分子は相互作用がないので，上のエネルギーは運動エネルギーである．分子は空間で 3 方向に運動するので，三つの自由度をもつ．上式は理想気体の分子が空間の 1 自由度当たり $k_{\mathrm{B}}T/2$ の平均エネルギーをもつことを意味する (エネルギー等分配則の例，p. 151)．なお，温度 T は分子 1 個当たりのエネルギー E/N の目安を与えることがわかる．

次に，(4.3.12) の第 2 式 $P/T = (\partial S/\partial V)_{E,N}$ から

$$\frac{P}{T} = Nk_{\mathrm{B}}\frac{1}{V} \qquad \therefore\ PV = Nk_{\mathrm{B}}T \qquad (4.5.6)$$

ところで，理想気体の状態方程式は気体のモル数を n とすると，$PV = nRT$ と書ける ((1.2.8))．モル数は分子数をアボガドロ数で割ったものであるから，状態方程式は

$$PV = (N/N_{\mathrm{A}})RT \qquad (4.5.7)$$

(4.5.6) と (4.5.7) を比較すると

$$k_{\mathrm{B}} = R/N_{\mathrm{A}} \qquad (4.5.8)$$

が得られる．よって，前に仮定した (4.3.10) が正しいことがわかった．

最後に，(4.3.12) の第 3 式 $\mu/T = -(\partial S/\partial N)_{E,V}$ から

$$\frac{\mu}{T} = -k_{\mathrm{B}}\left[\ln\left\{\frac{V}{N}\left(\frac{4\pi mE}{3h^2N}\right)^{3/2}\right\} + \frac{5}{2}\right] - Nk_{\mathrm{B}}\left(-\frac{5}{2}\,\frac{N^{-7/2}}{N^{-5/2}}\right)$$

$$\mu(E, V, N) = k_{\mathrm{B}}T\ln\left\{\frac{N}{V}\left(\frac{3h^2N}{4\pi mE}\right)^{3/2}\right\} \qquad (4.5.9)$$

(4.5.5)，(4.5.6) から得られる式 $N/E = 2/(3k_{\mathrm{B}}T)$ と $N/V = P/(k_{\mathrm{B}}T)$ を上式に代入すると

$$\mu(T,P,N) = k_{\rm B}T\ln\left\{\frac{P}{k_{\rm B}T}\left(\frac{h^2}{2\pi mk_{\rm B}T}\right)^{3/2}\right\} = k_{\rm B}T\ln\left(\frac{P\lambda_{\rm T}{}^3}{k_{\rm B}T}\right) \quad (4.5.10)$$

ただし

$$\lambda_{\rm T} \equiv \left(\frac{h^2}{2\pi mk_{\rm B}T}\right)^{1/2} \quad (4.5.11)$$

はド・ブロイの**熱的波長** (thermal wavelength) と呼ばれる．これはエネルギー $E=\pi k_{\rm B}T$ をもつ自由粒子の波長に相当する．自由粒子のエネルギーは $E=\hbar^2k^2/(2m)$ だから，$\pi k_{\rm B}T=\hbar^2k^2/(2m)$ より[1]，$\lambda_{\rm T}{}^2=(2\pi/k)^2=h^2/(2\pi mk_{\rm B}T)$ となるからである．

[例題 4.2] (4.5.1) の代わりに，粒子の同等性を考慮しない式 (ギブズの補正因子を省いた式)

$$D(E,V,N) = \frac{V^N}{h^{3N}}\frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)E} \quad (4.5.12)$$

を用いたとき，理想気体のエントロピーはどのようになるか．また，そのときどのような不都合が生じるか．

[解] (4.5.1) から $1/N!$ を省くと，(4.5.3) の [ ] 内の第 2 項から $-N(\ln N-1)$ が消える．よって，S の式 (4.5.4) に $k_{\rm B}N(\ln N-1)$ が加わる．このとき，エントロピーは

$$S(E,V,N) = Nk_{\rm B}\left[\ln\left\{V\left(\frac{4\pi mE}{3h^2N}\right)^{3/2}\right\}+\frac{3}{2}\right] \quad (4.5.13)$$

E, V, S は示量性状態量であるから，N が 2 倍になると，それらはそれぞれ 2 倍になるはずである．上式を用いると

$$S(2E,2V,2N) = 2Nk_{\rm B}\left[\ln\left\{2V\left(\frac{4\pi mE}{3h^2N}\right)^{3/2}\right\}+\frac{3}{2}\right] \neq 2S(E,V,N)$$

となるので，不都合である．S の式が (4.5.4) の場合には上式の [ ] 内が (4.5.4) の [ ] 内と一致するので，このような不都合は生じない．

(4.5.4) ~ (4.5.6)，(4.5.9) 式を用いて，理想気体の状態量 H, A, G について次式が得られる (問題 4.4 参照)．

---

1) 等分配則からもわかるように，$k_{\rm B}T$ は粒子 1 個当たりの熱エネルギーの尺度である．

$$H = \frac{5}{2} N k_{\mathrm{B}} T \tag{4.5.14}$$

$$\begin{aligned} A(T, V, N) &= N k_{\mathrm{B}} T \left[\ln \left\{ \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_{\mathrm{B}} T} \right)^{3/2} \right\} - 1 \right] \\ &= N k_{\mathrm{B}} T \left(\ln \frac{N {\lambda_{\mathrm{T}}}^3}{V} - 1 \right) \end{aligned} \tag{4.5.15}$$

$$G(T, P, N) = N k_{\mathrm{B}} T \ln \left\{ \frac{P}{k_{\mathrm{B}} T} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_{\mathrm{B}} T} \right)^{3/2} \right\} = N k_{\mathrm{B}} T \ln \left(\frac{P {\lambda_{\mathrm{T}}}^3}{k_{\mathrm{B}} T} \right) \tag{4.5.16}$$

(4.5.16) の最右辺は $\mu(T, P, N)$ の N 倍である．μ は 1 分子当たりの G に相当するからである (p.23，(1.6.23))．なお (4.5.15)，(4.5.16) は A と G の自然な変数 (p.18) による表現である．

問　題

4.1　容器の中に N 個の分子が入っている．1 個の分子が容器の右の区画に存在する確率を p，左の区画に存在する確率を $q = 1 - p$ とする．N 個のうちの任意の n 個が左の区画に存在する確率 $P_N(n)$ を求めよ．また，n の平均値が Np，分散が Npq であることを示せ．

4.2　(a) ガウス分布 (4.1.23) の標準偏差が σ_0 であることを示せ．

(b) (a) の結果を用いて，(4.1.20) の標準偏差を求めよ．

(c) (4.1.20) の標準偏差を (4.1.5) から直接計算し，その値が (b) で求めた値と一致することを示せ．

4.3　(4.2.7) を用いて，二つの単原子固体 A, B を接触させ平衡状態にしたとき，A, B 間で振動子のエネルギーがどのように配分されるか考察せよ．ただし，接触前後で系は外界から孤立しているものとする．

4.4　(4.5.4) ~ (4.5.6) および (4.5.9) を用いて (4.5.14) ~ (4.5.16) を導け．

5　ミクロカノニカル集団とボルツマンの方法

前章では，系のマクロな平衡状態をミクロな状態の長時間平均として考えた．その代わり，ある特定の時刻に，これらのミクロな状態に相当する多数の系（統計集団）を想定する．閉じた系（E, V, N 一定の系）を対象とする，このような統計集団がミクロカノニカル集団で，エントロピーは，前章で述べたように，$S(E, V, N) = k_B \ln W(E, V, N)$ で与えられる（W は統計集団の数）．この式の W は極めて鋭いピーク W_{max} を形成するので，W を W_{max} に置き換えて，$S(E, V, N) = k_B \ln W_{max}(E, V, N)$ とすることができる（ボルツマンの方法）．ボルツマンの方法は一般的な取り扱いが可能で，いろいろな系に適用できる．この方法により，粒子のエネルギー分布として，ボルツマン分布，フェルミ-ディラック分布およびボース-アインシュタイン分布が導入される．

§5.1　統計集団（アンサンブル）

前章で，等確率の原理を仮定した際，十分長い時間経過すると，各量子状態に滞在する時間は一定値に近づく，そして，孤立系の場合には，すべての量子状態が等しい確率（滞在時間）で実現する，と考えた．すなわち，系を長時間観察したとして，各量子状態の実現確率をその時間的割合で定義したのである．

このような時間経過を伴う実現確率を考える代わりに，ある特定の時刻に，着目した系と全く同じ構造の多数の系を想定する．これらの系は長時間における実現確率と等しい確率をもってすべての量子状態に分布すると考える．このような系の集まりを（**統計**）**集団**または**アンサンブル**（ensemble）という．ギブズは長時間平均の代わりに統計集団についての平均を用いることを提案した．両者は考え方が違うだけで，結果として同じ平均値を与えることは明らか

であろう．

長時間平均と集団平均の違いは古典力学を用いるとより明瞭になる．自由度 f（粒子数が N のときは $f=3N$）のマクロの系を考える．時間の経過とともに，その代表点は位相空間上でハミルトンの正準運動方程式で決定される軌道 $q(t), p(t)$ 上を動いていく（**図 5.1**）．ただし，q, p は $(q_1, q_2, \cdots, q_f)$，$(p_1, p_2, \cdots, p_f)$ を表すものとする．この場合，物理量 $F(q(t), p(t))$ の長時間平均は

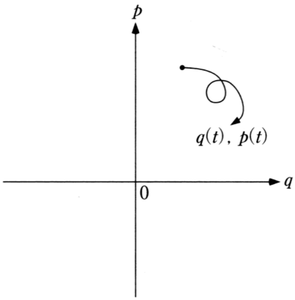


図 5.1　位相空間上での代表点の動き

$$\overline{F} = \lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_0^\tau F(q(t), p(t))\,dt \tag{5.1.1}$$

長時間の経過の中で，位相空間の $dqdp$ 領域における滞在確率を $\rho(q, p)\,dqdp$ とすると

$$\overline{F} = \int F(q, p)\,\rho(q, p)\,dqdp \tag{5.1.2}$$

とも書ける．ただし，ρ は確率であるから次式が成立する．

$$\int \rho(q, p)\,dqdp = 1 \tag{5.1.3}$$

(5.1.2) は，ある時刻において，多数の系を想定し，それらの系が位相空間の $dqdp$ 領域に $\rho(q, p)\,dqdp$ の確率で分布すると考えて，f について平均をとったものと解釈することができる．このように考えて，$\rho(q, p)$ を**分布関数**（distribution function）という．これが古典力学における集団平均の考え方である．一般に，時間平均を直接とるのは集団平均をとるより理論的に困難であるからこのような考え方が生まれたのである．なお，(5.1.2) に対応する量子力学による表現については§A.5 を参照されたい．その場合，分布関数に対応するものは**密度行列**（density matrix）である．

前章の孤立系では長時間平均について等確率の原理を仮定した．これを集団

平均に引き写すと，ある時刻に多数の系を想定して，これらの系が $E \sim E + \Delta E$ のエネルギー範囲にあるすべての量子状態に等しい確率で分布するということになる．ただし，ΔE は外界との相互作用による系のエネルギーの揺らぎである．このように考えたときの統計集団を，**ミクロカノニカル集団**（microcanonical ensemble）または**小正準集団**という．

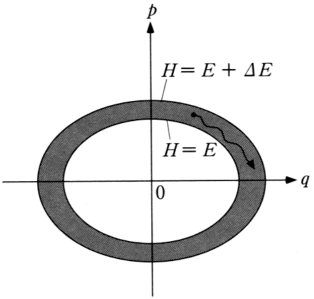


図 5.2　孤立系における代表点の動き

ここで，古典力学を用いて，孤立系における時間平均と集団平均を考える．時間の経過とともに，孤立系の代表点は $E \sim E + \Delta E$ のエネルギー範囲にある位相空間内の点を動くことになる（**図 5.2**）．もし，長時間の間に，代表点が等エネルギー面 $H(p, q) = E$ 上のすべての点を訪れるとすれば（これを**エルゴードの仮説**（ergodic hypothesis[1)]）という），$E \sim E + \Delta E$ の位相空間内の各点における滞在確率は等しくなることが示される（§A.6 参照）．すなわち，(5.1.2) において，分布関数は

$$\rho(q, p) = \begin{cases} a \ (\text{const}) & E \leq H(p, q) \leq E + \Delta E \\ 0 & \text{それ以外} \end{cases} \tag{5.1.4}$$

となる[2)]．よって，(5.1.2) は

$$\overline{F} = a \int_{E \leq H \leq E + \Delta E} F(q, p) dq dp$$

$\displaystyle\int_{E \leq H \leq E + \Delta E} \rho(q, p)\, dq dp = \int_{E \leq H \leq E + \Delta E} a\, dq dp = 1$ という条件（(5.1.3)）から，a を求めて上式に入れると

1）ergode はギリシャ語の ergon（仕事）と hodos（道）に由来する．エルゴードの仮説は自明ではなく，問題点も指摘されている．詳細については巻末参考書 (5) 参照．

2）歴史的には，古典統計力学においてエルゴードの仮説から (5.1.4) が導かれ，それが量子力学の成立に伴って，量子状態に対する「等確率の仮定」として表現された．

$$\overline{F} = \int_{E \leq H \leq E+\Delta E} f(q, p) dq dp \Big/ \int_{E \leq H \leq E+\Delta E} dq dp \tag{5.1.5}$$

と書くことができる．これが古典力学を用いたときのミクロカノニカル分布における集団平均である．この場合の状態数を考えると，微視状態は位相空間内に等しい確率密度で分布しているから

$$W = \frac{1}{h^f} \int_{E \leq H \leq E+\Delta E} dq dp \tag{5.1.6}$$

ただし，$1/h^f$ は不確定性原理を考慮して導入した係数である（p.65 参照）．なお，固体における振動子のように，座標が固定していて，互いに区別できるときは，W はこのままでよいが，箱の中の同種気体分子のように，互いに区別できないときは，ギブズの修正因子が必要で

$$W = \frac{1}{N! h^f} \int_{E \leq H \leq E+\Delta E} dq dp \tag{5.1.7}$$

となる（p.63）．

§5.2　ボルツマン統計

(a) 平衡分布

前章では，エネルギー，体積，粒子数が E, V, N である孤立系のエントロピーを

$$S(E, V, N) = k_{\rm B} \ln W(E, V, N) \tag{5.2.1}$$

と定義した（(4.3.9)）．ただし，$W(E, V, N)$ は系の量子状態の数である．この式は，ミクロカノニカル集団を取り扱うため，ギブズにより導入された式である．ボルツマンは，平衡状態では $W(E, V, N)$ の極大値 $W_{\rm max}(E, V, N)$ が実現されるとして，(4.3.9) の代わりに

$$S(E, V, N) = k_{\rm B} \ln W_{\rm max}(E, V, N) \tag{5.2.2}$$

を用いた．後に示すように，$W_{\rm max}$ は鋭いピークを形成するので，W の代わりに $W_{\rm max}$ を用いても，S の値は変わらない．さらに，(5.2.2) の方が一般的な取り扱いが容易になるので，以後，熱力学の状態量の計算に**ボルツマンの関係**

(5.2.2) を用いることにする．

さて，気体中の原子や分子のように非局在で，同種粒子の同等性を考慮する必要がある場合を考える[1]．系は N 個の同種粒子から成り立っており，粒子間の相互作用を無視できるものとすると，全系のエネルギーは各粒子のエネルギー $\varepsilon(j)$ の和となる．

$$E = \sum_{j=1}^{N} \varepsilon(j) \tag{5.2.3}$$

図 5.3 のように，1 粒子の量子状態を低エネルギー側から十分幅の狭いグループ $1, 2, \cdots, i, \cdots$ に分けて，各グループのエネルギーを中心の値 ε_i で代表させるものとする．また，各グループの量子状態の数 γ_i は十分大きいものとする．これらの仮定は粒子がマクロな容器に入っているときは通常成立する．いま，N 個の粒子が n_i 個ずつ各グループに分かれるものとすると

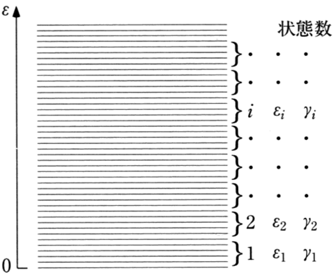


図 5.3　1 粒子状態の準位のグループ分け．ε_i はエネルギーの中央値．

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i \tag{5.2.4}$$

ただし

$$N = \sum_i n_i \tag{5.2.5}$$

このようにして，粒子の分布 $(n_1, n_2, \cdots, n_i, \cdots) \equiv \{n_i\}$ で全系の量子状態が決まる．この量子状態は (E, N, V) で指定されるマクロな状態に対応する（E, N は (5.2.4), (5.2.5) で，V は ε_i を決めるとき指定される）．次に，分布 $\{n_i\}$ に属する量子状態の数を求める．はじめに，粒子が区別できるものとして，考えを進める．N 個の粒子を n_i 個ずつのグループに分ける方法の数は $N!/\prod_i n_i!$ である[2]．次に，各グループに割り当てられた n_i 個の粒子は，γ_i 個の状態のど

1）局在系については，本節の［例題 5.1］で扱う．

2）N 個の区別できる粒子を 1 列に並べる方法の数は $N!$ である．$n_1, n_2, \cdots$ 個ずつに分かれ

れになってもよいから $\gamma_i^{n_i}$ 通りの配分が可能で（各粒子を区別していることに注意！），全グループでは $\prod_i \gamma_i^{n_i}$ 通りの配分法となる．分布 $\{n_i\}$ の量子状態の数は上述の二つの項の積である．すなわち，粒子が区別できるとしたときの量子状態の数は

$$W'_{\{n_i\}} = \frac{N!}{\prod_i n_i!} \prod_i \gamma_i^{n_i} = N! \prod_i \frac{\gamma_i^{n_i}}{n_i!} \tag{5.2.6}$$

最後に，§3.7 (p.63) で行ったように，粒子の同等性を考慮するため，上の状態数を $N!$ で割る．結局，非局在系における分布 $\{n_i\}$ の量子状態の数は

$$W_{\{n_i\}} = \prod_i \frac{\gamma_i^{n_i}}{n_i!} \tag{5.2.7}$$

なお，上の方法でも粒子の同等性を完全に取り入れたことにはならない．同等性を完全に考慮するには，次節で述べる方法を用いる．

さて，全系の量子状態の数は，分布 $\{n_i\}$ についての和で

$$W(E, V, N) = \sum_{\{n_i\}} W_{\{n_i\}} = \sum_{\{n_i\}} \prod_i \frac{\gamma_i^{n_i}}{n_i!} \qquad \text{ただし } E = \sum_i n_i \varepsilon_i,\ N = \sum_i n_i \tag{5.2.8}$$

(5.2.8) の和を求めるのは一般に難しい．そこで，和の最大項を求める．最大項を与える分布を $\{n_i^*\}$ とすると，$W_{\{n_i^*\}}$ は後述するように非常に鋭いピークを形成するので，平衡状態では分布 $\{n_i^*\}$ が実現していると考えてよい．$W_{\{n_i^*\}}$ を**平衡分布** (equilibrium distribution) という．

さて，(5.2.4), (5.2.5) の条件の下，$W_{\{n_i\}}$ の代わりに

$$\ln W_{\{n_i\}} = -\sum_i \{n_i(\ln n_i - 1) - n_i \ln \gamma_i\} = -\sum_i \left(n_i \ln \frac{n_i}{\gamma_i} - n_i \right) \tag{5.2.9}$$

の極大値を求めることにする．ただし，上式の n_i は非常に大きいとして，$n_i!$ にスターリングの式 (4.1.14) の第 1 項を用いた．条件付きの極値はラグランジュの未定係数法で求められる（§A.7 参照）．この方法では，$f(x_1, x_2, \cdots, x_n)$ の極値を $g_j(x_1, x_2, \cdots, x_n) = 0\ (j = 1, 2, \cdots, m\,;\, m < n)$ の条件の

た組の中では互いに区別する必要がないから $n_1!, n_2!, \cdots$ の積で割る必要がある．

下に求めるには，未定係数を λ_j として

$$F(x_1, x_2, \cdots, x_n) = f(x_1, x_2, \cdots, x_n) - \sum_{j=1}^{m} \lambda_j g_j(x_1, x_2, \cdots, x_n) \tag{5.2.10}$$

の極値を，$x_1, x_2, \cdots, x_n$ が独立に変化するとして定めればよい．今の場合，(5.2.4), (5.2.5) より未定係数を α, β として

$$F = \ln W_{\{n_i\}} - \alpha\left(\sum_i n_i - N\right) - \beta\left(\sum_i n_i \varepsilon_i - E\right) \tag{5.2.11}$$

の極値を n_i が独立に変化するものとして求めることになる．そのためには，$\partial F / \partial n_i = 0 \, (i = 1, 2, \cdots)$ から，(5.2.9) を用いて

$$-\ln \frac{n_i}{\gamma_i} - \alpha - \beta \varepsilon_i = 0 \quad (i = 1, 2, \cdots) \tag{5.2.12}$$

が成立すればよい．よって，F の極値を与える n_i は

$$n_i{}^* = \gamma_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} \quad (i = 1, 2, \cdots) \tag{5.2.13}$$

ただし α と β は

$$\sum_i n_i{}^* = N \qquad \therefore\ e^{-\alpha} \sum_i \gamma_i e^{-\beta \varepsilon_i} = N \tag{5.2.14}$$

$$\sum_i n_i{}^* \varepsilon_i = E \qquad \therefore\ e^{-\alpha} \sum_i \gamma_i e^{-\beta \varepsilon_i} \varepsilon_i = E \tag{5.2.15}$$

から決められる．(5.2.13) の分布を**ボルツマン分布** (Boltzmann distribution) という．また，ボルツマン分布に基づく統計を**ボルツマン統計** (Boltzmann statistics) という．なお，(5.2.14) を用いて α を β で表すと

$$\alpha = \ln \sum_i \gamma_i e^{-\beta \varepsilon_i} - \ln N \tag{5.2.16}$$

ボルツマンの関係 (5.2.2) と (5.2.9) を用いると，エントロピーは

$$\begin{aligned} S(E, V, N) &= k_{\mathrm{B}} \ln W_{\max}(E, V, N) = k_{\mathrm{B}} \ln W_{\{n_i{}^*\}} \\ &= k_{\mathrm{B}} \left\{ -\sum_i \left(n_i{}^* \ln \frac{n_i{}^*}{\gamma_i} - n_i{}^* \right) \right\} \end{aligned} \qquad (5.2.17)[1]$$

---

1) §4.4 (p.84) で考察したように，エネルギーの揺らぎ ΔE を考慮すると，状態密度を $D(E)$ として，$W = D(E)\Delta E$ としなければならない．ただし，$E = \sum_{i=1}^{M} n_i \varepsilon_i$ とする．ここで，$\Delta n_i = 1 \, (i = 1, 2, \cdots, M)$ に対する E の変化を δE とすれば，$\delta E = \sum_{i=1}^{M} \varepsilon_i \Delta n_i = \sum_{i=1}^{M} \varepsilon_i = M\bar{\varepsilon}$ となる（$\bar{\varepsilon}$ は ε_i の平均値）．よって，$\Delta n_i = 1 \, (i = 1, 2, \cdots, M)$ の変化（δE の変化）に対

ところで，(5.2.14), (5.2.15) から α と β は N, E, V の関数として決められる (ε_i, γ_i は V の関数であることに注意)．その結果を (5.2.13) に代入すると，$n_i{}^*(E, V, N)$ と考えることができる．よって，上式の S の関数関係は $S(n_i{}^*(E, V, N), V)$ となる (γ_i が V に依存していることに注意)．このことを考慮して

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \sum_i \frac{\partial S}{\partial n_i{}^*}\left(\frac{\partial n_i{}^*}{\partial E}\right)_{V,N} = -k_{\mathrm{B}}\sum_i\left(\ln\frac{n_i{}^*}{\gamma_i}\right)\left(\frac{\partial n_i{}^*}{\partial E}\right)_{V,N}$$

$$= k_{\mathrm{B}}\sum_i(\alpha+\beta\varepsilon_i)\left(\frac{\partial n_i{}^*}{\partial E}\right)_{V,N} \qquad (5.2.18)$$

ただし，(5.2.13) を用いた．同様に

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = \sum_i \frac{\partial S}{\partial n_i{}^*}\left(\frac{\partial n_i{}^*}{\partial N}\right)_{E,V}$$

$$= k_{\mathrm{B}}\sum_i(\alpha+\beta\varepsilon_i)\left(\frac{\partial n_i{}^*}{\partial N}\right)_{E,V} \qquad (5.2.19)$$

一方，(5.2.14) と (5.2.15) の第 1 式の両辺をそれぞれ E, N で微分すると

$$\sum_i\left(\frac{\partial n_i{}^*}{\partial E}\right)_{V,N} = 0 \qquad \sum_i\left(\frac{\partial n_i{}^*}{\partial N}\right)_{E,V} = 1 \qquad (5.2.20)$$

$$\sum_i\left(\frac{\partial n_i{}^*}{\partial E}\right)_{V,N}\varepsilon_i = 1 \qquad \sum_i\left(\frac{\partial n_i{}^*}{\partial N}\right)_{E,V}\varepsilon_i = 0 \qquad (5.2.21)$$

これらの関係を (5.2.18) と (5.2.19) に用いると

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = k_{\mathrm{B}}\beta \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = k_{\mathrm{B}}\alpha \qquad (5.2.22)$$

これらの式と (4.3.12) の第 1 式と第 3 式から

$$\beta = \frac{1}{k_{\mathrm{B}}T} \qquad (5.2.23)$$

$$\alpha = -\frac{\mu}{k_{\mathrm{B}}T} \qquad (5.2.24)$$

する $W_{\{n_i{}^*\}}$ の変化は $\sum_{i=1}^{M} W_{\{n_i{}^*\}}\Delta n_i = W_{\{n_i{}^*\}}M = W_{\{n_i{}^*\}}(E)\,\delta E/\bar{\varepsilon}$ である．よって，エネルギー密度は $D(E) = W_{\{n_i{}^*\}}/\bar{\varepsilon}$ となる．ゆえに，$S = k_{\mathrm{B}}\ln W = k_{\mathrm{B}}\ln\{W_{\{n_i{}^*\}}\cdot(\Delta E/\bar{\varepsilon})\} = k_{\mathrm{B}}\ln W_{\{n_i{}^*\}} + k_{\mathrm{B}}\ln(\Delta E/\bar{\varepsilon})$ となるが，第 2 項は第 1 項に比べて無視してよい．

すなわち，β は温度の逆数，α は化学ポテンシャルと温度の比の尺度である．

次に，(5.2.17) から

$$S(E, V, N) = -k_B \sum_i \left(n_i^* \ln \frac{n_i^*}{\gamma_i} - n_i^*\right) = k_B \sum_i \{n_i^*(\alpha + \beta\varepsilon_i) + n_i^*\}$$

$$\therefore\ S(E, V, N) = k_B(\alpha N + \beta E + N) \tag{5.2.25}$$

この式に (5.2.16) を代入すると

$$S(E, V, N) = k_B(N \ln \sum_i \gamma_i e^{-\beta\varepsilon_i} + \beta E - N \ln N + N) \tag{5.2.26}$$

(5.2.23) を代入して

$$S(E, V, N) = Nk_B \ln \sum_i \gamma_i e^{-\varepsilon_i/(k_B T)} + E/T - Nk_B(\ln N - 1) \tag{5.2.27}$$

p.88 の［例題 4.2］で指摘したように，上式右辺の第 3 項 ($-k_B \ln N!$ に基づく項) があるため，示量性状態量としての不都合を生じない．

(b) 平衡分布の極大性

ここで，平衡分布 $W_{\{n_i^*\}}$ が鋭いピークをもつので，$W_{max} = W_{\{n_i^*\}}$ としてボルツマンの関係を用いると，ギブズの定義したエントロピーが得られることを示す．すなわち

$$S(E, V, N) = k_B \ln W(E, V, N) = k_B \ln W_{max}(E, V, N) = k_B \ln W_{\{n_i^*\}} \tag{5.2.28}$$

の妥当性を検討する．そのために，$n_i = n_i^* + \delta n_i$ として，$\{n_i^*\}$ から少しはずれた分布 $\{n_i\}$ に対する $W_{\{n_i\}}$ と $W_{\{n_i^*\}}$ の比の対数を計算する．(5.2.9) より

$$\begin{aligned}
\ln \frac{W_{\{n_i^*+\delta n_i\}}}{W_{\{n_i^*\}}} &= \ln W_{\{n_i^*+\delta n_i\}} - \ln\ W_{\{n_i^*\}} \\
&= -\sum_i (n_i^* + \delta n_i) \ln \frac{n_i^* + \delta n_i}{\gamma_i} + \sum_i n_i^* \ln \frac{n_i^*}{\gamma_i} + \sum_i \delta n_i \\
&= -\sum_i (n_i^* + \delta n_i) \ln \frac{n_i^* + \delta n_i}{n_i^*} - \sum_i \delta n_i \ln n_i^* + \sum_i (n_i^* + \delta n_i) \ln \gamma_i \\
&\quad - \sum_i n_i^* \ln \gamma_i + \sum_i \delta n_i \\
&= -\sum_i (n_i^* + \delta n_i) \ln \frac{n_i^* + \delta n_i}{n_i^*} - \sum_i \delta n_i \left(\ln \frac{n_i^*}{\gamma_i} - 1\right)
\end{aligned}$$

上式の最後の第2項は (5.2.13) より

$$-\sum_i \delta n_i \left(\ln \frac{n_i{}^*}{\gamma_i} - 1\right) = -\sum_i \delta n_i(-\alpha - \beta\varepsilon_i - 1) = (\alpha+1)\sum_i \delta n_i + \beta \sum_i \delta n_i \varepsilon_i$$

となるが，(5.2.14), (5.2.15) から $\sum_i \delta n_i = \sum_i \delta n_i \varepsilon_i = 0$ であるから，この項は 0 である．よって

$$W_{\{n_i{}^*+\delta n_i\}} = W_{\{n_i{}^*\}} \exp\left\{-\sum_i n_i{}^*\left(1+\frac{\delta n_i}{n_i{}^*}\right)\ln\left(1+\frac{\delta n_i}{n_i{}^*}\right)\right\}$$

$\delta n_i \ll n_i{}^*$ とすると，$\ln(1+\delta n_i/n_i{}^*) \cong \delta n_i/n_i{}^* - (1/2)(\delta n_i/n_i{}^*)^2$ となる．これを上式に入れると

$$W_{\{n_i{}^*+\delta n_i\}} \cong W_{\{n_i{}^*\}} \exp\{-\sum_i \delta n_i - \sum_i n_i{}^*(\delta n_i/n_i{}^*)^2 + (1/2)\sum_i n_i{}^*(\delta n_i/n_i{}^*)^2\}$$

$$\therefore\ W_{\{n_i{}^*+\delta n_i\}} \cong W_{\{n_i{}^*\}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\sum_i n_i{}^*\left(\frac{\delta n_i}{n_i{}^*}\right)^2\right\} \qquad (5.2.29)$$

上式で $\delta n_i/n_i{}^*$ が小さい値としても，$\sum_i n_i{}^*$ が十分大きい数であるから，$W_{\{n_i{}^*+\delta n_i\}}$ は $\delta n_i = 0$ のところに極めて鋭いピークを与える．例えば，$\delta n_i/n_i{}^* \cong 10^{-6}$ とすると上式の { } 内は $-(1/2)\times 10^{-12}\sum_i n_i{}^* \cong -(1/2)\times 10^{-12} N_{\mathrm{A}} \cong -3\times 10^{11}$ で，$W_{\{n_i{}^*+\delta n_i\}} \cong W_{\{n_i{}^*\}}/e^{3\times 10^{11}}$ となる．このようにして，$W(E, V, N)$ を $W_{\{n_i{}^*\}}$ で置き換えることが許されるのである．

(c) 熱力学の状態量

(a) の結果を利用して熱力学の状態量を求めることにする．(5.2.27) から，ヘルムホルツの自由エネルギー $A = E - TS$ は

$$A(T, V, N) = -Nk_{\mathrm{B}}T \ln \sum_i \gamma_i e^{-\varepsilon_i/(k_{\mathrm{B}}T)} + Nk_{\mathrm{B}}T(\ln N - 1) \qquad (5.2.30)$$

この式は A をその自然な変数 T, V, N で表しているので都合がよい．(1.6.9) を1成分系について書くと

$$dA = -SdT - PdV + \mu dN \qquad (5.2.31)$$

ただし，μ は1粒子当たりの化学ポテンシャルである．よって

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} \qquad P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} \qquad \mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{T,V} \qquad (5.2.32)$$

(5.2.30), (5.2.32) から S, P, μ が得られる ((e)の理想気体への応用参照)．また，他の状態量も (5.2.30) を用いて計算できる．例えば，$E = A + TS$ であるから，(5.2.32) から

$$E = A - T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} = -T^2\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{A}{T}\right)\right]_{V,N} \qquad (5.2.33)^{1)}$$

となるが，この式に (5.2.30) を代入すると，E が得られる．

(d) 分配関数

(5.2.27), (5.2.30) において

$$q \equiv \sum_i \gamma_i e^{-\varepsilon_i/(k_B T)} \qquad (5.2.34)$$

とおくと，S と A は

$$S(T, V, N) = Nk_B \ln q + E/T - Nk_B(\ln N - 1) \qquad (5.2.35)$$

$$A(T, V, N) = -Nk_B T \ln q + Nk_B T(\ln N - 1) \qquad (5.2.36)$$

で表される．(5.2.34) の和を**分配関数** (partition function) または**状態和** (sum over states)[2] という．

この和をなぜ分配関数と呼ぶかを次に述べる (状態和については自明であろう)．(5.2.13) から，$n_i{}^* = \gamma_i e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i}$ であるから

$$\frac{n_i{}^*}{\sum_i n_i{}^*} = \frac{\gamma_i e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_i \gamma_i e^{-\beta\varepsilon_i}} \qquad (5.2.37)$$

この式で，$\sum_i n_i{}^* = N$, $\beta = 1/(k_B T)$ とおいて

$$\frac{n_i{}^*}{N} = \frac{\gamma_i e^{-\varepsilon_i/(k_B T)}}{\sum_i \gamma_i e^{-\varepsilon_i/(k_B T)}} = \frac{\gamma_i e^{-\varepsilon_i/(k_B T)}}{q} \qquad (5.2.38)$$

よって，平衡状態における分布数 $n_i{}^*$ は分配関数の中の各項 $\gamma_i e^{-\varepsilon_i/(k_B T)}$ に比例する．上式から

$$\frac{n_i{}^*}{n_j{}^*} = \frac{\gamma_i e^{-\varepsilon_i/(k_B T)}}{\gamma_j e^{-\varepsilon_j/(k_B T)}} \qquad (5.2.39)$$

---

1) これはギブズ-ヘルムホルツの式 (1.5.32) である(ただし，$U = E$)．

2) 分配関数の記号として，q の代わりに z が使われることも多い，z はドイツ語の状態和 (Zustandssumme) の頭文字である．

したがって，分配関数の各項から，平衡状態の系において，粒子がどのような割合で各エネルギー準位に分配されているかわかるのである．(5.2.15)，(5.2.38) を用いると

$$E=\sum_i n_i{}^*\varepsilon_i=N\frac{\sum_i \varepsilon_i\gamma_i e^{-\varepsilon_i/(k_BT)}}{\sum_i \gamma_i e^{-\varepsilon_i/(k_BT)}}=Nk_BT^2\frac{\partial}{\partial T}\ln\sum_i\gamma_i e^{-\varepsilon_i/(k_BT)}$$

$$\therefore\ E(T,V,N)=Nk_BT^2\frac{\partial}{\partial T}\ln q \tag{5.2.40}$$

この式は (5.2.30)，(5.2.33) からも得られる．

(5.2.34) の q の右辺の和は，1粒子のエネルギーが相互作用のため多少ぼやけているから，図5.3に示したように，γ_i 個ごとのグループに分けて加えたものである．しかし，q を計算する際には，すべての状態についての和をとることに変わりはないから

$$\begin{aligned} q&=\sum_{i(\text{energy})}\gamma_i\exp(-\varepsilon_i/k_BT)\\ &=\sum_{i(\text{state})}\exp(-\varepsilon_i/k_BT) \end{aligned}\tag{5.2.41}$$

と書くことができる．ただし，上式で $\sum_{i(\text{energy})}$ は（グループ分けに基づく）異なったエネルギーについての和を，$\sum_{i(\text{state})}$ はすべての状態（縮退状態を区別する）についての和を意味する．

次に (5.2.41) に対応する古典論の q を求めてみよう．1粒子の座標を (x,y,z)，運動量を (p_x,p_y,p_z) とすると，全エネルギー h[1] はそれらの関数として，$h(x,y,z,p_x,p_y,p_z)$ となる．古典論では変数 x,y,z,p_x,p_y,p_z から成る6次元空間（自由度3）の体積 h^3 ごとに1個の量子状態がある (p.64)．よって (5.2.41) において

$$\sum_{i(\text{state})}\to\frac{1}{h^3}\int dxdydzdp_xdp_ydp_z\qquad \varepsilon_i\to h(x,y,z,p_x,p_y,p_z) \tag{5.2.42}$$

の置き換えをして

1) プランクの定数と混同しないように注意されたい．

$$q=\frac{1}{h^3}\int \exp\left\{-\frac{h(x,y,z,p_x,p_y,p_z)}{k_BT}\right\}dxdydzdp_xdp_ydp_z \qquad (5.2.43)$$

分子がエネルギー $h(x,y,z,p_x,p_y,p_z)\sim h(x+dx,y+dy,z+dz,p_x+dp_x,p_y+dp_y,p_z+dp_z)$ をもつ確率は，(5.2.38) より

$$\frac{1}{h^3}\exp\left(-\frac{h(x,y,z,p_x,p_y,p_z)}{k_BT}\right)dxdydzdp_xdp_ydp_z/q \qquad (5.2.44)$$

［**例題 5.1**］　$W_{\{n_i\}}$ として，非局在系の式 (5.2.7) の代わりに，局在系の式（粒子が区別できるときの式）(5.2.6) を用いると，平衡分布，エントロピー，ヘルムホルツエネルギー，内部エネルギーはどのようになるか．

［**解**］　(5.2.6) の対数をとると

$$\ln W_{\{n_i\}}=\ln N!-\sum_i\{n_i(\ln n_i-1)-n_i\ln\gamma_i\}$$

この式は非局在系の式 (5.2.9) に比べて定数 $\ln N!$ が加わっただけであるから，F を (5.2.11) とおき，$\partial F/\partial n_i=0$ の条件式を求めると，非局在系の場合と同じ式 (5.2.12) が得られる．すなわち，平衡分布は非局在系の場合と同じで

$$n_i^*=\gamma_i e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i} \quad (i=1,2,\cdots) \qquad (5.2.45)$$

一方 S は

$$S=k_B\ln W_{\{n_i^*\}}=k_B\ln N!+k_B\left\{-\sum_i\left(n_i^*\ln\frac{n_i^*}{\gamma_i}-n_i^*\right)\right\} \qquad (5.2.46)$$

この式は非局在系の S の式 (5.2.17) に $k_B\ln N!=k_BN(\ln N-1)$ が加わった形であるから，非局在系の S の式 (5.2.35) は局在系では次のように変わる．

$$S=Nk_B\ln q+E/T \qquad (5.2.47)$$

また，$A=E-TS$ から

$$A(T,V,N)=-Nk_BT\ln q \qquad (5.2.48)$$

なお，分配関数の各項は非局在系の場合と同じだから，(5.2.40) はそのまま成り立つ．

$$\therefore\ E(T,V,N)=Nk_BT^2\frac{\partial}{\partial T}\ln q \qquad (5.2.49)$$

(e) 応用－理想気体

この節の議論を非局在系の理想気体に応用する．まず分配関数を計算する．(3.7.12) より，3 辺が L_x, L_y, L_z の箱の中の粒子（質量 m）のエネルギーは

$$\varepsilon_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{{n_x}^2}{{L_x}^2} + \frac{{n_y}^2}{{L_y}^2} + \frac{{n_z}^2}{{L_z}^2}\right) \qquad n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \tag{5.2.50}$$

よって (5.2.41) より

$$\begin{aligned} q &= \sum_{n_x=-\infty}^{\infty}\sum_{n_y=-\infty}^{\infty}\sum_{n_z=-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\frac{h^2}{2mk_{\mathrm{B}}T}\left(\frac{{n_x}^2}{{L_x}^2} + \frac{{n_y}^2}{{L_y}^2} + \frac{{n_z}^2}{{L_z}^2}\right)\right\} \\ &= \sum_{n_x=-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2}{2mk_{\mathrm{B}}T}\frac{{n_x}^2}{{L_x}^2}\right) \sum_{n_y=-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2}{2mk_{\mathrm{B}}T}\frac{{n_y}^2}{{L_y}^2}\right) \\ &\quad \times \sum_{n_z=-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2}{2mk_{\mathrm{B}}T}\frac{{n_z}^2}{{L_z}^2}\right) \end{aligned} \tag{5.2.51}$$ [1]

まず，右辺の第 1 の和

$$\sum_{n_x=-\infty}^{\infty} \exp(-a{n_x}^2) \qquad \text{ただし} \quad a = \frac{h^2/(2m{L_x}^2)}{k_{\mathrm{B}}T} \equiv \frac{\Delta E}{k_{\mathrm{B}}T}$$

を考察する．上式で $\Delta E = h^2/(2m{L_x}^2)$ は (5.2.50) からわかるように，エネルギー間隔の目安を与える．例えば，窒素分子 ($m = 4.65 \times 10^{-26}$ kg) が $L_x = 10^{-1}$ m の容器に入っているとすると，$\Delta E \cong 4.72 \times 10^{-40}$ J と見積もられる．一方，常温 (300 K) の $k_{\mathrm{B}}T = 4.14 \times 10^{-21}$ J で，$\Delta E \ll k_{\mathrm{B}}T$ である ($\Delta E = k_{\mathrm{B}}T$ となる温度は $T = 3.4 \times 10^{-17}$ K である)．$a \cong 1.14 \times 10^{-19}$ となって，その値は極めて小さいから上の和は次の積分に置き換えることができる (**図 5.4** 参照)．

$$\sum_{n_x=-\infty}^{\infty} \exp(-a{n_x}^2) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2)\,dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} = L_x\frac{\sqrt{2\pi m k_{\mathrm{B}}T}}{h} = \frac{L_x}{\lambda_{\mathrm{T}}} \tag{5.2.52}$$

ただし，積分の計算に公式 (A.2.4) を用いた．また，λ_{T} は (4.5.11) で定義した熱的波長である．なお，極低温になると，上の近似は使えなくなることに注意されたい[2]．(5.2.51) の右辺の他の二つの和も同様に計算できる．よって，

---

1) (5.2.50) の代わりに (3.3.11) $\varepsilon_{n_x n_y n_z} = h^2/(8m)({n_x}^2/{L_x}^2 + {n_y}^2/{L_y}^2 + {n_z}^2/{L_z}^2)$ を用いても，n_x, n_y, n_z についての和が $1 \sim \infty$ の範囲になるので，q の値は変わらない．

2) 極低温ではボルツマン統計そのものも使えなくなる (§5.4，p.113)．

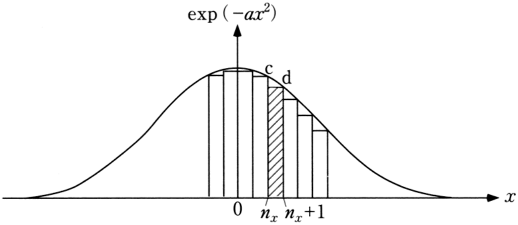


図 5.4　x 方向の分配関数の計算．a が極めて小さく，c，d の高さはほとんど等しいから，曲線 cd の下の面積は斜線を入れた矩形の面積で近似できる．よって，矩形の和は全曲線の下の積分で表せるので，(5.2.52) が成立する．

$L_xL_yL_z = V$ として

$$q = V\left(\frac{2\pi mk_BT}{h^2}\right)^{3/2} = \frac{V}{\lambda_T{}^3} \tag{5.2.53}$$

次に，(5.2.36) から

$$\begin{aligned} A(T, V, N) &= -Nk_BT\ln q + Nk_BT(\ln N - 1) \\ &= Nk_BT\left[\ln\left\{\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mk_BT}\right)^{3/2}\right\} - 1\right] \end{aligned} \tag{5.2.54}$$

上式の｛　｝に N/V の項が現れたのは，(5.2.6) から (5.2.7) に移ったとき，粒子の同等性を考慮して，$N!$ で割ったためである．このため，(5.2.35) の S に $-k_B\ln N! = -Nk_B(\ln N-1)$ の項が，(5.2.36) の A に $k_BT\ln N! = Nk_BT \times (\ln N - 1)$ が付加されたのである（［例題 5.1］も参照）．この付加項がないと p.88［例題 4.2］で述べたような不都合が生じる．後に導く S の式，(5.2.58), (5.2.59) についても同様である．

(5.2.32) の第 2 式から

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{Nk_BT}{V}$$

$$\therefore\ PV = Nk_BT \tag{5.2.55}$$

すなわち，理想気体の状態方程式が導かれた．次に (5.2.32) の第 1 式から

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} = -\frac{A}{T} + \frac{3}{2}Nk_{\mathrm{B}} \qquad (5.2.56)$$

この式と $E = A + TS$ より

$$E = \frac{3}{2}Nk_{\mathrm{B}}T \qquad (5.2.57)$$

これは分子の平均エネルギーが 1 自由度当たり $k_{\mathrm{B}}T/2$ であることを示す式である．(5.2.54) と (5.2.56) より

$$S(T, V, N) = Nk_{\mathrm{B}}\left[\ln\left\{\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mk_{\mathrm{B}}T}{h^2}\right)^{3/2}\right\} + \frac{5}{2}\right] \qquad (5.2.58)$$

(5.2.57) からの関係 $T = 2E/(3Nk_{\mathrm{B}})$ を上式に入れると変数が T から E に変換される．

$$S(E, V, N) = Nk_{\mathrm{B}}\left[\ln\left\{\frac{V}{N}\left(\frac{4\pi mE}{3h^2N}\right)^{3/2}\right\} + \frac{5}{2}\right] \qquad (5.2.59)$$

この式は (4.5.4) と同じ式である．§4.5 では (4.3.9) 式 $S(E, V, N) = k_{\mathrm{B}}\ln W(E, V, N)$ に基づいて S を求めた．$W(E, V, N) = D(E, V, N)\Delta E$ の計算は，§3.7 でも見たように一般に困難で不可能のことも多い．本節では一般論にしたがって，まず分配関数を求めた後，上述のように簡単な計算で上式を得たのである．次に，(5.2.32) の第 3 式から

$$\mu(T, V, N) = \left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{T,V} = k_{\mathrm{B}}T\ln\left\{\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mk_{\mathrm{B}}T}\right)^{3/2}\right\} = k_{\mathrm{B}}T\ln\left(\frac{N}{V}\lambda_{\mathrm{T}}{}^3\right) \qquad (5.2.60)$$

(5.2.55) を用いて，変数を V から P に変えると

$$\mu(T, P, N) = k_{\mathrm{B}}T\ln\left\{\frac{P}{k_{\mathrm{B}}T}\left(\frac{h^2}{2\pi mk_{\mathrm{B}}T}\right)^{3/2}\right\} \qquad (5.2.61)$$

この式は温度が一定のとき，μ は $\ln P$ に比例することを示している．なお，G については，$G = A + PV = N\mu$ であるから，(5.2.54) と (5.2.55) または (5.2.61) から得られる．

$$G(T, P, N) = Nk_{\mathrm{B}}T\ln\left\{\frac{P}{k_{\mathrm{B}}T}\left(\frac{h^2}{2\pi mk_{\mathrm{B}}T}\right)^{3/2}\right\} = Nk_{\mathrm{B}}T\ln\left(\frac{P\lambda_{\mathrm{T}}{}^3}{k_{\mathrm{B}}T}\right) \qquad (5.2.62)$$

以上，理想気体について，§4.5の場合と同様な式を導いたが，ボルツマンの方法を使うことによって，計算がはるかに容易に行われることがわかる．

最後に (5.2.43) を用いて古典論の分配関数を求めてみよう．$h=\{1/(2m)\}(p_x{}^2+p_y{}^2+p_z{}^2)$ であるから

$$q=\frac{1}{h^3}\int\exp\left\{-\frac{p_x{}^2+p_y{}^2+p_z{}^2}{2mk_{\mathrm{B}}T}\right\}dxdydzdp_xdp_ydp_z \quad (5.2.63)$$

上式で座標部分についての積分は粒子の存在範囲 V を与える．運動量の各成分は $-\infty\sim\infty$ の範囲を取り得るから

$$q=\frac{V}{h^3}\left[\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left\{-\frac{p_x{}^2}{2mk_{\mathrm{B}}T}\right\}dp_x\right]^3=V\left(\frac{2\pi mk_{\mathrm{B}}T}{h^2}\right)^{3/2} \quad (5.2.64)$$

ただし積分の計算には公式 (A.2.4) を用いた．上式は量子論で求めた q の式 (5.2.53) と一致する．したがって，単原子理想気体の計算には古典統計力学が適用できることがわかる．両者が一致した理由は，量子論の式 (5.2.51) において $a=h^2/(2mk_{\mathrm{B}}TL^2)=\Delta E/(k_{\mathrm{B}}T)\ll 1$ が成立し，n_x, n_y, n_z についての和が積分に置き換えられたためである．これは，量子化されたエネルギー間隔 ΔE が $k_{\mathrm{B}}T$ (エネルギーの揺らぎ)[1] に比べて極めて小さいため，エネルギーが連続的と考えられることに対応する[2]．また，上の条件は $a=\pi(\lambda_{\mathrm{T}}/L)^2\ll 1$ と書き直すことができるので，熱的波長 (自由粒子の波長，p.88) λ_{T} が容器の大きさ L に比べて遙かに小さいことに対応する．いずれにしろ，古典論が成立する条件が満たされるのである．

§5.3　マクスウェル-ボルツマンの速度分布

理想気体では，(5.2.44) において

$$h(x,y,z,p_x,p_y,p_z)=\frac{1}{2m}(p_x{}^2+p_y{}^2+p_z{}^2)=\frac{1}{2m}\boldsymbol{p}^2 \quad (5.3.1)$$

---

1) エネルギーの揺らぎは分子1個当たりのエネルギー $k_{\mathrm{B}}T$ のオーダーである．

2) 後に述べるように，2原子分子や多原子分子では並進のエネルギーの他に，回転や振動のエネルギーがある．回転準位のエネルギー間隔は常温の $k_{\mathrm{B}}T$ に比べて小さいので，常温付近では古典統計が適用できる．これに対し振動については量子統計が必要である．

であるから，運動量 $p_x \sim p_x + dp_x$, $p_y \sim p_y + dp_y$, $p_z \sim p_z + dp_z$ をもつ分子の確率は

$$f(\boldsymbol{p})\,dp_x dp_y dp_z = \frac{1}{h^3}\left(\int dxdydz\right)\exp\left(-\frac{\boldsymbol{p}^2}{2mk_{\mathrm{B}}T}\right)dp_x dp_y dp_z/q$$

$$= \frac{V}{h^3}\exp\left(-\frac{\boldsymbol{p}^2}{2mk_{\mathrm{B}}T}\right)dp_x dp_y dp_z\Big/ V\left(\frac{2\pi mk_{\mathrm{B}}T}{h^2}\right)^{3/2}$$

(cf. (5.2.64))

$$\therefore\ f(\boldsymbol{p})\,dp_x dp_y dp_z = \frac{1}{(2\pi mk_{\mathrm{B}}T)^{3/2}}\exp\left(-\frac{\boldsymbol{p}^2}{2mk_{\mathrm{B}}T}\right)dp_x dp_y dp_z \tag{5.3.2}$$

上式の右辺に $\boldsymbol{p} = m\boldsymbol{v}$, $dp_x dp_y dp_z = m^3 dv_x dv_y dv_z$ を代入して，速度 $v_x \sim v_x + dv_x$, $v_y \sim v_y + dv_y$, $v_z \sim v_z + dv_z$ をもつ分子の確率は

$$f(\boldsymbol{v})\,dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{m}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{m\boldsymbol{v}^2}{2k_{\mathrm{B}}T}\right)dv_x dv_y dv_z \tag{5.3.3}$$

これを**マクスウェル-ボルツマンの速度分布** (velocity distribution) という．マクスウェルによって分子運動論の立場から，理想気体について，初めて導かれた式である．

速さが $v \sim v + dv$ の領域 (速度空間において半径 v, 厚さ dv の球殻) にある分子の確率は

$$F(v)\,dv = 4\pi v^2 f(v)\,dv$$

$$= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_{\mathrm{B}}T}\right)dv \tag{5.3.4}$$

$F(v)$ の曲線を**図 5.5** に示す．$F(v)$ の最大値に対応する速度を**最大確率速度** (most probable velocity) v_{mp} という．v_{mp} は次式で与えられる ([例題 5.2])．

$$v_{\mathrm{mp}} = \sqrt{\frac{2k_{\mathrm{B}}T}{m}} \tag{5.3.5}$$

(5.3.4) から**平均速度** (mean velocity) は

$$\bar{v} = \int_0^\infty vF(v)\,dv = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}\right)^{3/2}\int_0^\infty v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_{\mathrm{B}}T}\right)dv$$

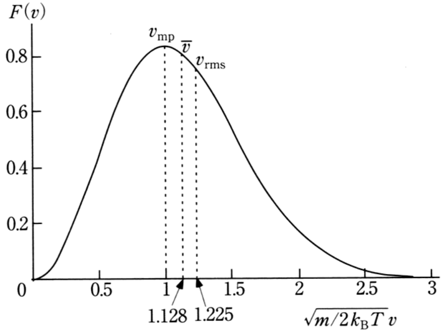


図 5.5　マクスウェル-ボルツマンの速度分布

$$= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}\right)^{3/2}\frac{1}{2}\left(\frac{2k_{\mathrm{B}}T}{m}\right)^{2} \qquad (\text{cf. (A.2.12)})$$

$$\therefore\ \bar{v} = \sqrt{\frac{8k_{\mathrm{B}}T}{\pi m}} \qquad (5.3.6)$$

同様に

$$\overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 F(v)\,dv = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}\right)^{3/2}\int_0^\infty v^4 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_{\mathrm{B}}T}\right)dv$$

$$= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}\right)^{3/2}\frac{3\cdot 1}{2^3}\sqrt{\pi}\left(\frac{2k_{\mathrm{B}}T}{m}\right)^{5/2} = \frac{3k_{\mathrm{B}}T}{m} \qquad (\text{cf. (A.2.11)})$$

$$\therefore\ v_{\mathrm{rms}} \equiv \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3k_{\mathrm{B}}T}{m}} \qquad (5.3.7)$$

v_{rms} を**根平均 2 乗速度**（root mean square velocity）という．$v_{\mathrm{mp}}:\bar{v}:v_{\mathrm{rms}} = \sqrt{2}:\sqrt{8/\pi}:\sqrt{3} = 1:1.128:1.225$ である（図 5.5）．次に，分子のエネルギーの平均値は

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\overline{mv^2}}{2} = \frac{m}{2}\overline{v^2} = \frac{3}{2}k_{\mathrm{B}}T \qquad (5.3.8)$$

この結果は (5.2.57) と一致する．

［**例題 5.2**］　(5.3.4) から v_{mp} を計算せよ．

［**解**］　v_{mp} は $F(v)$ が極大となる速度であるから，$dF(v)/dv = 0$ を満たす速度である．

よって

$$\frac{d}{dv}\left\{v^2\exp\left(-\frac{mv^2}{2k_BT}\right)\right\}=2v\exp\left(-\frac{mv^2}{2k_BT}\right)+v^2\left(-\frac{mv}{k_BT}\right)\exp\left(-\frac{mv^2}{2k_BT}\right)$$

$$=2v\exp\left(-\frac{mv^2}{2k_BT}\right)\left(1-\frac{mv^2}{2k_BT}\right)=0$$

$$\therefore\ v_{\mathrm{mp}}=\sqrt{\frac{2k_BT}{m}}$$

§5.4　フェルミ-ディラック統計とボース-アインシュタイン統計

§5.2 では，非局在系で粒子の同等性を考慮する際，まず，粒子が区別できるとしたときの量子状態の数 ((5.2.6)) を求め，それを $N!$ で割って粒子が区別できないときの量子状態の数 ((5.2.7)) を得た．しかし，そこで述べたように，この方法は不完全である．どのようなとき，この方法が許されるかについては，後で述べるとして，本節でははじめから粒子が区別できないものとして考察を進めよう．

前節と同様に，系は N 個の同種粒子から成り立っており，粒子間の相互作用を無視できるものとする．すなわち，全系のエネルギーは各粒子のエネルギーの和で近似できるとする．§3.5 (p.55) で述べたように，粒子にはフェルミ粒子とボース粒子の 2 種がある．フェルミ粒子は粒子の交換に対し反対称の波動関数をもつため，パウリの原理が成立し，一つの 1 粒子状態を 1 個の粒子しか占めることができない．これに対し，ボース粒子は粒子の交換に対し対称の波動関数をもつため，パウリの原理による制限がないので，一つの 1 粒子状態を何個の粒子でも占めることができる．

さて，このような N 個の粒子が，n_i 個ずつ図 5.3 の各グループに配置されるものとする．この場合も，ボルツマンの式 (5.2.2) を用いることにし，(5.2.4), (5.2.5)

$$E=\sum_i n_i\varepsilon_i \qquad N=\sum_i n_i \tag{5.4.1}$$

の条件の下，量子状態の数 $W_{\{n_i\}}$ が最大になる分布 $\{n_i{}^*\}$ を求めることにする．

まず，フェルミ粒子の場合，一つの量子状態を 1 個の粒子しか占めることが

できないから，i 番目のグループにおいて，γ_i 個の状態を n_i 個の粒子に占めさせる方法の数は，γ_i 個の玉の中から n_i 個を選び出す方法の数 ${}_{\gamma_i}C_{n_i} = \gamma_i!/\{n_i!(\gamma_i - n_i)!\}$ に等しい．よって，すべてのグループでは

$$W_{\{n_i\}} = \prod_i \frac{\gamma_i!}{n_i!\,(\gamma_i - n_i)!} \tag{5.4.2}$$

上式の対数をとり，スターリングの式を用いると

$$\ln W_{\{n_i\}} = \sum_i \{\gamma_i \ln \gamma_i - \gamma_i - n_i \ln n_i + n_i - (\gamma_i - n_i) \ln (\gamma_i - n_i) + (\gamma_i - n_i)\}$$

$$\therefore\ \ln W_{\{n_i\}} = \sum_i \{(-\gamma_i + n_i) \ln (\gamma_i - n_i) - n_i \ln n_i + \gamma_i \ln \gamma_i\} \tag{5.4.3}$$

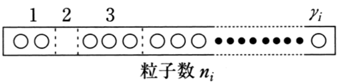


図 5.6　ボース粒子のグループ分け

次に，ボース粒子では，グループ i において，γ_i 個の量子状態を n_i 個の互いに区別できない粒子で占めさせるが，一つの状態に入る粒子数に制限がないとする．この方法の数を求めるには，γ_i 個の箱を並べて，その中に計 n_i 個の粒子を配分する方法を考えればよい．各箱の中には $0 \sim n_i$ 個の粒子が入りうる（**図 5.6**）．図は，左から $1, 2, 3, \cdots$ 番目の箱に，それぞれ，$2, 0, 3, \cdots$ 個の粒子が入っている場合である．点線は箱の仕切りで，その数は $(\gamma_i - 1)$ 個ある．配分法の数を求めるため，まず，粒子と仕切りを含めて，計 $(n_i + \gamma_i - 1)$ 個の順列を考える．その数は $(n_i + \gamma_i - 1)!$ である．次に，仕切りは互いに区別できないし，粒子も同等で区別できないから，この順列の数を $n_i!$ と $(\gamma_i - 1)!$ で割る必要がある．すなわち，配分法の数は $(n_i + \gamma_i - 1)!/\{n_i!(\gamma_i - 1)!\}$ である．他のグループについても同様である．よって，量子状態の数は

$$W_{\{n_i\}} = \prod_i \frac{(n_i + \gamma_i - 1)!}{n_i!\,(\gamma_i - 1)!} \tag{5.4.4}$$

上式で $(\gamma_i - 1)$ を γ_i としてもよいから

$$\ln W_{\{n_i\}} = \sum_i \{(n_i + \gamma_i) \ln (n_i + \gamma_i) - (n_i + \gamma_i) - n_i \ln n_i + n_i - \gamma_i \ln \gamma_i + \gamma_i\}$$

$$\therefore\ \ln W_{\{n_i\}} = \sum_i \{(\gamma_i + n_i) \ln (\gamma_i + n_i) - n_i \ln n_i - \gamma_i \ln \gamma_i\} \tag{5.4.5}$$

(5.4.3) と (5.4.5) をまとめて書くと

$$\ln W_{\{n_i\}} = \sum_i \{(\mp \gamma_i + n_i)\ln(\gamma_i \mp n_i) - n_i \ln n_i \pm \gamma_i \ln \gamma_i\} \tag{5.4.6}$$

ただし，複号の上の符号はフェルミ粒子に，下の符号はボース粒子に対応する．前節と同様に，ラグランジュの未定係数法を用いて，(5.4.1) の条件の下で，$\ln W_{\{n_i\}}$ の極大を与える分布 $\{n_i{}^*\}$ を求める．そのために

$$F = \ln W_{\{n_i\}} - \alpha\left(\sum_i n_i - N\right) - \beta\left(\sum_i n_i \varepsilon_i - E\right) \tag{5.4.7}$$

に (5.4.6) を代入して，$\partial F/\partial n_i = 0$ にすると

$$\ln(\gamma_i \mp n_i) + (\mp \gamma_i + n_i)\frac{\mp 1}{\gamma_i \mp n_i} - \ln n_i - 1 - \alpha - \beta\varepsilon_i = 0$$

$$\ln\frac{\gamma_i \mp n_i}{n_i} - \alpha - \beta\varepsilon_i = 0 \tag{5.4.8}$$

$$\therefore\ n_i{}^* = \frac{\gamma_i}{\exp(\alpha + \beta\varepsilon_i) \pm 1} \qquad + \text{フェルミ}\ ;\ - \text{ボース} \tag{5.4.9}$$

ただし α と β は

$$\sum_i n_i{}^* = N \qquad \therefore\ \sum_i \frac{\gamma_i}{\exp(\alpha + \beta\varepsilon_i) \pm 1} = N \tag{5.4.10}$$

$$\sum_i n_i{}^* \varepsilon_i = E \qquad \therefore\ \sum_i \frac{\gamma_i \varepsilon_i}{\exp(\alpha + \beta\varepsilon_i) \pm 1} = E \tag{5.4.11}$$

から決められる．(5.4.9) の分布を**フェルミ-ディラック分布** (Fermi-Dirac distribution) および**ボース-アインシュタイン分布** (Bose-Einstein distribution) という．また，フェルミ粒子やボース粒子に適用される統計を**フェルミ-ディラック統計** (Fermi-Dirac statistics)，**ボース-アインシュタイン統計** (Bose-Einstein statistics) と呼ぶ．

次にボルツマンの関係 (5.2.2) と (5.4.6) から，エントロピーは

$$\begin{aligned} S(E, V, N) &= k_B W_{\max}(E, V, N) = k_B \ln W_{\{n_i{}^*\}} \\ &= k_B \sum_i \{(\mp \gamma_i + n_i{}^*)\ln(\gamma_i \mp n_i{}^*) - n_i{}^* \ln n_i{}^* \pm \gamma_i \ln \gamma_i\} \end{aligned} \tag{5.4.12}$$

§5.2 (p.97) の場合と同様に，(5.4.9) ～ (5.4.12) から $S(n_i{}^*(E, V, N), V)$ と

考えて，上式を E と N で偏微分することによって

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \qquad \alpha = -\frac{\mu}{k_B T} \tag{5.4.13}$$

を導くことができる (問題 5.5 参照)．この結果を (5.4.9) に代入すると

$$n_i{}^* = \frac{\gamma_i}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/(k_B T)} \pm 1} \qquad + \text{フェルミ；} - \text{ボース} \tag{5.4.14}$$

一方，ボルツマン分布は (5.2.13) から

$$n_i{}^* = \gamma_i e^{-(\varepsilon_i - \mu)/(k_B T)} \qquad \text{ボルツマン} \tag{5.4.15}$$

さて，本節では粒子の同等性をはじめから考慮して，量子状態の数としてフェルミ粒子では (5.4.2) を，ボース粒子では (5.4.4) を得た後，それらの式を用いて平衡分布 (5.4.14) に到達した．これに対し，§5.2 では，まず，粒子が区別できるとしたときの量子状態の数

$$W_{\{n_i\}} = N! \prod_i \frac{\gamma_i{}^{n_i}}{n_i!} \qquad (\text{cf. } (5.2.6)) \tag{5.4.16}$$

を求めた．そして粒子の同等性を考慮するため，それを $N!$ で割って

$$W_{\{n_i\}} = \prod_i \frac{\gamma_i{}^{n_i}}{n_i!} \qquad (\text{cf. } (5.2.7)) \tag{5.4.17}$$

を得た後，それを用いて平衡分布 (5.4.15) を導いた．ここで問題になるのは，(5.4.16) から (5.4.17) へ移るときの $(1/N!)$ の補正である．もし，一つの量子状態への粒子の平均占有数が非常に小さい，すなわち

$$\bar{n}_i = \frac{n_i}{\gamma_i} \ll 1 \tag{5.4.18}$$

のときは，一つの量子状態を 2 個以上の粒子が占める確率は無視してよい．したがって，すべての粒子は別々の量子状態を占めていると見ることができる．このときは粒子が区別できないことを考慮するため $N!$ で割ればよい．また，粒子がフェルミ粒子 (占有数は 1 個まで) か，ボース粒子 (占有数は無制限) かを考える必要はない．しかし，(5.4.18) の条件が成り立たず，一つの量子状態に複数の粒子が入る可能性があるときは $(1/N!)$ の補正は正しくないし，フェルミ粒子とボース粒子で事情が異なってくるのである[1] (脚注次頁)．すなわ

ち，正しい式 (5.4.2) または (5.4.4) を使わなければならない．実際，(5.4.18) が成り立つときは，(5.4.14) から

$$\bar{n}_i{}^* = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i-\mu)/(k_\mathrm{B}T)} \pm 1} \ll 1 \qquad \therefore\ e^{(\varepsilon_i-\mu)/(k_\mathrm{B}T)} \gg 1$$

となり

$$\bar{n}_i{}^* \cong e^{-(\varepsilon_i-\mu)/(k_\mathrm{B}T)}$$

が得られる．すなわち，(5.4.18) が成立するときはフェルミ-ディラック分布およびボース-アインシュタイン分布はともにボルツマン分布に帰着するのである．(5.4.18) の条件は，温度が高く，各粒子が大きいエネルギーをもって多くの量子状態に広く分布するときに成立する．逆に低温になると (5.4.18) が満たされなくなるため，ボルツマン統計は成り立たなくなり，フェルミ-ディラック統計，またはボース-アインシュタイン統計が必要となる．フェルミ-ディラック分布またはボース-アインシュタイン分布をもつ理想気体を**量子理想気体** (quantum ideal gas) と呼ぶ．それについては第 13 章で詳しく論じる．これに対し，§5.2 (e) で論じた，ボルツマン分布にしたがう理想気体を**古典理想気体** (classical ideal gas) という．

古典理想気体のモデルが低温で成立しない例を挙げよう．ボルツマン分布によるエントロピーは (5.2.58) より

$$S(T, V, N) = Nk_\mathrm{B}\left[\ln\left\{\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mk_\mathrm{B}T}{h^2}\right)^{3/2}\right\} + \frac{5}{2}\right] \qquad (5.4.19)$$

である．エントロピーは $S = k_\mathrm{B}\ln W$ $(W \geq 1)$ で定義されているので負になることはないはずである．しかし，上式の［　］内の第 1 項が $-5/2$ より小さくなると，S が負になる．すなわち

$$\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mk_\mathrm{B}T}{h^2}\right)^{3/2} < e^{-5/2} \qquad \therefore\ T < \frac{e^{-5/3}h^2}{2\pi mk_\mathrm{B}}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \qquad (5.4.20)$$

のとき，(5.4.19) は不合理な値を与える．1 L 中に 0.1 mol の窒素分子 ($m = 4.65 \times 10^{-26}$ kg) が入っているとすると，上の第 2 式の右辺は 3.2×10^{-3} K と

1) $1/N!$ の補正を使って求めた (3.7.20) についても同様な問題がある．

なる．すなわち，通常の分子では低温まで古典理想気体のモデルを用いてもよい．逆に金属中の電子 ($m = 9.11 \times 10^{-31}$ kg) の場合は，右辺の値は数千 K となるので[1]，常温でも量子理想気体のモデルが必要となる．

光子や固体内の格子振動に伴うフォノンなどは粒子の数に制限がないので，(5.4.1) の第 2 式の条件 $N = \sum_i n_i$ が不要になる．この場合は (5.4.7) において $\alpha = 0$ となるので，(5.4.14) の分布はボース粒子の場合

$$n_i{}^* = \frac{\gamma_i}{e^{\varepsilon_i/(k_\mathrm{B}T)} - 1} \tag{5.4.21}$$

となる．すなわち，$\mu = 0$ である．このような分布を**プランク分布** (Planck distribution) という．この分布は空洞輻射のエネルギー分布の計算に用いられる (p.214 参照)．

問　題

5.1　量子論によって調和振動子の分配関数を求め，固体の定積熱容量の式 (4.4.7) を導け．

5.2　古典論によって調和振動子の分配関数を求め，固体の定積熱容量の式を導いて，前問の結果と比較検討せよ．

5.3　一様な重力場にある理想気体の圧力は，高さを z とすると，

$$P(z) = P(0) \exp\{-mgz/(k_\mathrm{B}T)\}$$

となることを示せ．ただし，温度 T は高さによらないとする．

5.4　マクスウェル-ボルツマンの速度分布則を書き直し，エネルギー分布則 $f(\varepsilon)\,d\varepsilon$ を求めよ．

5.5　量子理想気体の分布関数とエントロピーは

$$n_i{}^* = \frac{\gamma_i}{\exp(\alpha + \beta\varepsilon_i) \pm 1} \quad + \text{フェルミ；}- \text{ボース} \tag{1}$$

$$S(E, V, N) = k_\mathrm{B} \sum_i \{(\mp \gamma_i + n_i{}^*) \ln(\gamma_i \mp n_i{}^*) - n_i{}^* \ln n_i{}^* \pm \gamma_i \ln \gamma_i\} \tag{2}$$

---

1) 固体のナトリウムの場合，各原子が 1 個の価電子をもち，それが固体内でほぼ自由電子として振る舞う．Na のモル体積は 2.37×10^{-5} m^3 で，その中に 6.02×10^{23} 個の自由電子がある．この条件で計算すると (5.4.20) の右辺は 9070 K となる．

$S(n_i{}^*(E, V, N), V)$ と考えて，S を E と N で偏微分することによって

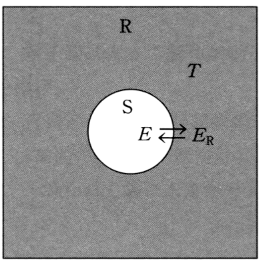
$$\beta = 1/(k_\mathrm{B}T) \qquad \alpha = -\mu/(k_\mathrm{B}T) \tag{3}$$

を導け．ただし，$\sum_i n_i{}^* = N$, $\sum_i n_i{}^* \varepsilon_i = E$ を用いよ．

6 カノニカル集団

前章まではエネルギー一定の孤立系 (ミクロカノニカル集団) を考えてきた. しかし, 通常の系は大気と接触しており, エネルギーが出入りしている. このように, 外界と接触してエネルギーを交換するが, 物質の出入りがない系 (閉じた系) の熱平衡状態に適用される統計集団がカノニカル集団である. カノニカル集団による統計は適用範囲が広いので, 以後の数章でその応用を取り扱うことにする. エネルギーと物質の出入りを伴う系 (開いた系) の熱平衡状態に適用される統計集団 (グランドカノニカル集団) については第 11 章で述べる.

§6.1 カノニカル集団の導入



$E_T = E + E_R = \mathrm{const}$

図 6.1 カノニカル集団の系のモデル

カノニカル集団が適用される系のモデルとして, **図 6.1** のように接触してエネルギーのやりとりをする二つの系 S と R を考える. 粒子の交換はないとする. S が着目する系, R は外部で, R は S に比べて十分大きいとする. 全系 (T = S + R) を孤立系とすると, その平衡状態はミクロカノニカル集団を構成する. 全系のエネルギー E_T(= 一定) は S のエネルギー E と R のエネルギー E_R の和

$$E_T = E + E_R \tag{6.1.1}$$

で表されるとする. すなわち, R と S の相互作用のエネルギー E_{RS} は無視できるものと考える[1]. §4.3 で述べたように, 平衡状態では二つの系 R と S の

1) R と S は S の表面で接触しているので, E_{RS} は表面における相互作用のエネルギーである. したがって, S がマクロな場合には, $E_{RS} \ll E$ となる.

温度は等しい．その温度を T とすると，T はもともと R がもっていた温度（S と接触する前の温度）と考えてよい．何故ならば R は S に比べてはるかに大きい（R のエントロピー S_R とエネルギー E_R は，S の対応する値 S, E に比べてはるかに大きい）ので，接触の前後で

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S_R}{\partial E_R}\right)_{V_R, N_R} \tag{6.1.2}$$

は変わらないからである．したがって，R は**熱だめ**（heat reservoir）または**熱浴**（heat bath）と考えられる．

さて，着目する系 S のエネルギーの揺らぎを ΔE として，$E \sim E + \Delta E$ の状態数を $W(E)$ とする（$W(E) = D(E)\Delta E$，$D(E)$ は状態密度）．同様に全系 T と熱だめ R のエネルギーの揺らぎを $\Delta E_T, \Delta E_R$，対応する状態数を $W_T(E_T)$，$W_R(E_R)$ とする．(6.1.1) から $\Delta E_T = \Delta E + \Delta E_R$ が成立している[1)]．全系は孤立系であるから，ミクロカノニカル集団における等確率の原理を適用すると，S がエネルギー E をもつ確率を $P(E)$ として，S が $E \sim E + \Delta E$ のどれかの量子状態にある確率は

$$P(E)\, W(E) = \frac{W(E)\, W_R(E_R)}{W_T(E_T)} \tag{6.1.3}$$

となる．よって

$$P(E) = \frac{W_R(E_R)}{W_T(E_T)} \tag{6.1.4}$$

R のエントロピーは $S_R(E_R) = k_B \ln W_R(E_R)$ であるから，$W_R(E_R) = \exp\{S_R(E_R)/k_B\}$ である．同様に $W_T(E_T) = \exp\{S_T(E_T)/k_B\}$ であるが，$S_T(E_T) \cong S_R(E_T)$ とみなすことができるので，$W_T(E_T) \cong \exp\{S_R(E_R + E)/k_B\}$ と書ける．したがって

$$P(E) \propto \frac{\exp\{S_R(E_R)/k_B\}}{\exp\{S_R(E_R + E)/k_B\}} \tag{6.1.5}$$

$E \ll E_R$ であるから $S_R(E_R + E) \cong S_R(E_R) + (\partial S_R/\partial E_R)E = S_R(E_R) + E/T$ である．これを上式に代入すると

---

1) p.84 で述べたように，全系が孤立していてもエネルギーの揺らぎ ΔE_T がある．R は S に比べて遙かに大きいので，$E_R \gg E$, $\Delta E_R \gg \Delta E$, $\Delta E_T \cong \Delta E_R$ とみなすことができる．

$$P(E) \propto e^{-E/(k_{\rm B}T)} \tag{6.1.6}$$

エネルギーE_iの特定の量子状態iにある確率を$P(E_i)$とすると，$\sum_i P(E_i)=1$であるから，上式から次式が得られる．

$$P(E_i) = \frac{e^{-E_i/(k_{\rm B}T)}}{\sum_i e^{-E_i/(k_{\rm B}T)}} = \frac{e^{-E_i/(k_{\rm B}T)}}{Q} \tag{6.1.7}$$

ただし，Qは**分配関数**(partition function)または**状態和**(sum over states)と呼ばれ，次式で与えられる．

$$Q = \sum_i e^{-E_i/(k_{\rm B}T)} \tag{6.1.8}$$

上式の和は可能なすべての量子状態（縮退状態も区別する）についての和である．すなわち$\sum_{i(\text{state})}$である．ところで，E_iはSの体積Vと粒子数Nに依存するから，Qは系の温度，体積，粒子数の関数になる．すなわち，$Q(T, V, N)$である．(6.1.7)は温度Tの大きな外部の系（熱だめ）に接して熱平衡にある粒子数一定の系（閉じた系）の確率分布で，**カノニカル分布**(canonical distribution)または**正準分布**と呼ばれる．また，そのような統計集団を**カノニカル集団**(canonical ensemble)または**正準集団**という．なお，(5.2.34)で導入した分配関数は各粒子のエネルギーε_iに基づく項についての和

$$q = \sum_{i(\text{energy})} \gamma_i e^{-\varepsilon_i/(k_{\rm B}T)} = \sum_{i(\text{state})} e^{-\varepsilon_i/(k_{\rm B}T)} \tag{6.1.9}$$

である．したがって，「粒子の分配関数」と名付けておく．一方，(6.1.8)のQは粒子の集合であるマクロな系のエネルギーE_iに基づく分配関数である．したがって，「集合の分配関数」と呼ぶことができる．なお，粒子の分配関数qは系のエネルギーEが

$$E = \sum_{j=1}^{N} \varepsilon(j) \tag{6.1.10}$$

のように，各粒子のエネルギーの和になるとき，すなわち，粒子間の相互作用のエネルギーが無視できるときにのみ，意味があるものである（§6.3，p.126参照）．

ここで，(6.1.7)の分布を統計集団の考え方（アンサンブル理論）から求めて

みよう．カノニカル集団では着目する系Sのエネルギー E_i は一定ではない．Sが接触している熱だめRのエネルギーは無限に大きいので，どのような量子状態も実現できるのである．そこで，全体で M 個の同じ構造の系を考え，そのうち i 番目のエネルギー固有状態(エネルギー E_i)にあるものの数を M_i 個とする．このような配置の数 W は，M 個のものを M_i 個ずつに分ける方法の数に等しいから

$$W = \frac{M!}{M_1!M_2!\cdots M_i!\cdots} \tag{6.1.11}$$

ミクロカノニカル分布の場合と同様に W を極大にする分布 $\{M_i^*\}$ が実現されると考える．ただし

$$M = \sum_i M_i \tag{6.1.12}$$

である．また，i 番目の量子状態が現れる確率を P_i，熱平衡状態のエネルギーを E とすると，その値は一定の平均値 $\overline{E}$ であるから

$$E = \overline{E} = \sum_i P_i E_i \tag{6.1.13}$$

または，$P_i = M_i/M$ を用いると

$$M\overline{E} = \sum_i M_i E_i \tag{6.1.14}$$

そこで，(6.1.12)，(6.1.14)の束縛条件の下に W の極値を与える M_i を求めることにする．ただし，W の代わりに

$$\ln W = M(\ln M - 1) - \sum_i M_i(\ln M_i - 1) = M\ln M - \sum_i M_i \ln M_i \tag{6.1.15}$$

を使う．なお，M と M_i は大きいとして，$M!, M_i!$ にスターリングの式を用いた．

ラグランジュの未定係数法を用いると上の極値を求めるには

$$F = \ln W - \alpha\left(\sum_i M_i - M\right) - \beta\left(\sum_i M_i E_i - M\overline{E}\right) \tag{6.1.16}$$

の極値を，M_i が独立に変化するものとして求めればよい．よって，$\partial F/\partial M_i = 0\ (i = 1, 2, \cdots)$ から，(6.1.15)，(6.1.16)を用いて

$$-\ln M_i - 1 - \alpha - \beta E_i = 0$$

$$\therefore\ M_i{}^* = e^{-(1+\alpha)-\beta E_i} \qquad i = 1, 2, \cdots \tag{6.1.17}$$

(6.1.12)から $\sum_i M_i{}^* = M$ であるから，(6.1.17)を用いて，$e^{-(1+\alpha)}\sum_i e^{-\beta E_i} = M$ となる．よって

$$M_i{}^* = \frac{Me^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \tag{6.1.18}$$

上式で $M_i{}^*/M = P_i = P(E_i)$ とおくと，熱平衡状態の分布は

$$P(E_i) = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \tag{6.1.19}$$

この式は

$$\beta = \frac{1}{k_{\mathrm{B}}T} \tag{6.1.20}$$

ならば，(6.1.7)と一致する．すなわち，このとき統計集団による理論（アンサンブル理論）は前と同じ結果を与える．

次に $\beta = 1/(k_{\mathrm{B}}T)$ が成立することを示す．SとRが接触して熱平衡に到達した後に，SとRを切り離すとする．両者を切り離した後もSは熱平衡状態にある．孤立系であるから，このときのSのエネルギー，体積，粒子数を E, V, N とすると，エントロピーは

$$S(E, V, N) = k_{\mathrm{B}} \ln W(E, V, N) \tag{6.1.21}$$

ただし，$W(E, V, N)$ は系のエネルギーが $E \sim E + \Delta E$ にある量子状態の数で，状態密度を $D(E)$ とすると $W = D(E)\Delta E$ で与えられる．系のエネルギー固有値が E_i にある確率が (6.1.19) であるから，系のエネルギーが $E \sim E + \Delta E$ にある確率は

$$P(E)\,D(E)\,\Delta E = \frac{e^{-\beta E}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} W(E, V, N) \tag{6.1.22}$$

となる．(6.1.21)から $W(E, V, N) = \exp\{S(E, V, N)/k_{\mathrm{B}}\}$ であるから

$$P(E)\,D(E)\,\Delta E = \frac{1}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \exp\left[-\left\{\beta E - \frac{S(E, V, N)}{k_{\mathrm{B}}}\right\}\right] \tag{6.1.23}$$

平衡状態では $P(E)\,D(E)$ はこのときの E で極大のはずである．したがって，

上式の｛　｝内は極小となる．よって，｛　｝内をEで偏微分して

$$\beta-\frac{1}{k_{\mathrm{B}}}\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N}=0$$

$(\partial S/\partial E)_{V,N}=1/T$ ((4.3.12)) を上式に代入すると，$\beta=1/(k_{\mathrm{B}}T)$ が得られる．したがって，(6.1.7) と (6.1.19) は一致することが示された．$\beta=1/(k_{\mathrm{B}}T)$ のとき，(6.1.23) の E は極大値（平均値）$\overline{E}$ となるから，これを明示して (6.1.23) を書き直すと

$$P(\overline{E})\,D(\overline{E})\,\varDelta E=\frac{1}{\sum_i e^{-\beta E_i}}\exp\left[-\left\{\frac{\overline{E}}{k_{\mathrm{B}}T}-\frac{S}{k_{\mathrm{B}}}\right\}\right] \tag{6.1.24}$$

§6.2　熱力学の状態量

カノニカル集団における熱力学の状態量を考えよう．まず内部エネルギーUをEと書くと，(6.1.7)より $\beta=1/(k_{\mathrm{B}}T)$ として

$$E=\overline{E}=\sum_i E_i P(E_i)=\frac{1}{Q}\sum_i E_i\,e^{-\beta E_i} \tag{6.2.1}$$

上式を変形して

$$E=-\frac{1}{Q}\,\frac{d}{d\beta}\sum_i e^{-\beta E_i}=-\frac{1}{Q}\,\frac{dQ}{d\beta}$$

$$\therefore\ E=-\frac{d}{d\beta}\ln Q \tag{6.2.2}$$

$d\beta=-1/(k_{\mathrm{B}}T^2)\,dT$ であるから，次式が得られる．

$$E=k_{\mathrm{B}}T^2\left(\frac{\partial\ln Q}{\partial T}\right)_{V,N} \tag{6.2.3}$$

前節で述べたように $Q(T,V,N)$ であるから，上式では一定にする変数を明示した．

次に，(6.1.24)より

$$-\left\{\frac{\overline{E}}{k_{\mathrm{B}}T}-\frac{S}{k_{\mathrm{B}}}\right\}=\ln\{Q\,P(\overline{E})\,D(\overline{E})\,\varDelta E\}$$

この式を変形して

$$\overline{E} - TS = -k_{\mathrm{B}}T[\ln Q + \ln\{P(\overline{E})D(\overline{E})\Delta E\}] \tag{6.2.4}$$

上式の[　]内の第2項は第1項に比べて無視できるので([例題6.2])，ヘルムホルツの自由エネルギー $A = \overline{E} - TS$ は

$$A(T, V, N) = -k_{\mathrm{B}}T \ln Q(T, V, N) \tag{6.2.5}$$

A の自然な変数は T, V, N であるから，(1.6.9)の1成分系についての式 $dA = -SdT - PdV + \mu dN$ から導かれる式

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} \qquad P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} \qquad \mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{T,V} \tag{6.2.6}$$

を用いて，(6.2.5)から他の熱力学の状態量が容易に求められる．例えば，(6.2.5)，(6.2.6)から

$$S = k_{\mathrm{B}} \ln Q + k_{\mathrm{B}}T\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{V,N} \tag{6.2.7}$$

表6.1 に Q を用いて計算されるいくつかの状態量をまとめておく．

次に，(6.2.7)を変形して S の別の表現を求めることにする．

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{1}{Q}\frac{\partial}{\partial T}\left(\sum_i e^{-E_i/(k_{\mathrm{B}}T)}\right) = \frac{1}{Qk_{\mathrm{B}}T^2}\sum_i E_i e^{-E_i/(k_{\mathrm{B}}T)}$$

を(6.2.7)に代入すると

$$\begin{aligned} S &= k_{\mathrm{B}}\frac{\sum_i e^{-E_i/(k_{\mathrm{B}}T)}}{Q}\ln Q + \frac{1}{QT}\sum_i E_i e^{-E_i/(k_{\mathrm{B}}T)} \\ &= -k_{\mathrm{B}}\sum_i\left\{\frac{e^{-E_i/(k_{\mathrm{B}}T)}}{Q}\left(-\frac{E_i}{k_{\mathrm{B}}T} - \ln Q\right)\right\} \end{aligned}$$

表6.1　分配関数 Q から計算される状態量

$E = k_{\mathrm{B}}T^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{V,N}$
$A = -k_{\mathrm{B}}T \ln Q$
$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} = k_{\mathrm{B}}\ln Q + k_{\mathrm{B}}T\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{V,N}$
$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} = k_{\mathrm{B}}T\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{T,N}$
$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{T,V} = -k_{\mathrm{B}}T\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N}\right)_{T,V}$
$G = N\mu$
$H = E + PV$

上式の(　)内は $\ln(e^{-E_i/(k_BT)}/Q) = \ln P(E_i) = \ln P_i$ (cf. (6.1.7)) と書けるので

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i \tag{6.2.8}$$

この式は次のようにしても求められる．全部で M 個の系が M_i 個ずつ i 番目の量子状態 (エネルギー E_i) を占めるとすれば，量子状態の総数は (6.1.11)の W で与えられる．よって M 個の系の全エントロピーは $k_B \ln[M!/(M_1!M_2!\cdots)]$ となる．したがって，1 個の系のエントロピーは

$$S = \frac{k_B}{M} \ln \frac{M!}{M_1!M_2!\cdots} \tag{6.2.9}$$

スターリングの式を用いて

$$\begin{aligned} S &= \frac{k_B}{M}(M \ln M - \sum_i M_i \ln M_i) \\ &= \frac{k_B}{M}(\sum_i M_i \ln M - \sum_i M_i \ln M_i) = -k_B \sum_i \frac{M_i}{M} \ln \frac{M_i}{M} \end{aligned}$$

上式の最右辺で $M_i/M = P_i$ であるから，(6.2.8)が得られる．

(6.2.8)はボルツマンにより導入された式であるが，k_B を省いた式

$$S = -\sum_i P_i \ln P_i \tag{6.2.10}$$

はシャノン (Shannon) によって，情報量 (情報のエントロピー) と定義された．事象 $i = 1, 2, \cdots$ のどれかが起こるとして，その確率を $P_1, P_2, \cdots$ とすると，(6.2.8)の S はこれらの事象の出現についてわれわれが持っている情報の不確実さの尺度を与える．例えば，事象 k が確実に起こるとすれば，$P_k = 1, P_i = 0\ (i \neq k)$ であるから，$S = 0$ である．また，すべての事象が等確率で起こるとき ($P_1 = P_2 = \cdots$ のとき)，情報はまったく不確実で，S は最大となる (問題 6.4 参照)．

［**例題 6.1**］　カノニカル分布におけるエネルギーの揺らぎ ΔE を求め，$\Delta E/\langle E\rangle$ の大きさを評価せよ．

［**解**］　エネルギーの揺らぎは E の平均値からのずれの程度 ($P(E)D(E)$ の標準偏差) に相当するから

$$(\Delta E)^2 = \langle (E - \overline{E})^2 \rangle = \langle E^2 - 2E\overline{E} + \overline{E}^2 \rangle = \overline{E^2} - \overline{E}^2$$

(6.2.1)より

$$\overline{E} = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \qquad \text{また} \qquad \overline{E^2} = \frac{\sum_i E_i{}^2 e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \tag{6.2.11}$$

ここで

$$\frac{d\overline{E}}{d\beta} = \frac{-\sum_i E_i{}^2 e^{-\beta E_i} \sum_i e^{-\beta E_i} + \left(\sum_i E_i e^{-\beta E_i}\right)^2}{\left(\sum_i e^{-\beta E_i}\right)^2} = -\left(\overline{E^2} - \overline{E}^2\right)$$

よって

$$(\varDelta E)^2 = -\frac{d\overline{E}}{d\beta} = k_{\mathrm{B}} T^2 \frac{d\overline{E}}{dT}$$

系の平衡状態のエネルギーを $E(T, V, N)$ とすると $\overline{E} = E(T, V, N)$ であるから，変数を明示して，上式は

$$(\varDelta E)^2 = k_{\mathrm{B}} T^2 \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} = k_{\mathrm{B}} T^2 C_V \tag{6.2.12}$$

ただし，C_V は定積熱容量である((1.3.11))．上式から $\varDelta E/\overline{E} = \sqrt{k_{\mathrm{B}} C_V}\, T/\overline{E}$．ここで理想気体の場合((4.5.5))を参考にして $\overline{E}$ の大きさの程度を見積もると，$\overline{E} \sim N k_{\mathrm{B}} T$．よって，$C_V \sim N k_{\mathrm{B}}$ となるから，$\varDelta E/\overline{E}$ のオーダーは

$$\frac{\varDelta E}{\overline{E}} \sim \frac{\sqrt{N}\, k_{\mathrm{B}} T}{N k_{\mathrm{B}} T} = O\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right) \tag{6.2.13}$$

よって，$P(E)\,D(E)$ は $\overline{E}$ (平衡状態の E)を中心とする極めて鋭いピークを形成することがわかる．

[例題 6.2]　(6.2.4)の［　］内の第 1 項と第 2 項の大きさを比較せよ．

[解]　(6.2.2)より第 1 項の大きさのオーダーは

$$\ln Q = O(\beta E) = O(N k_{\mathrm{B}} T/(k_{\mathrm{B}} T)) = O(N)$$

ただし，[例題 6.1] と同様に $E \sim N k_{\mathrm{B}} T$ とした．

次に第 2 項については，$\ln\{P(\overline{E})\,D(\overline{E})\,\varDelta E\}$ において，[例題 6.1] の結果から曲線 $P(E)D(E)$ はその極大値 $\langle E \rangle$ を中心とする鋭いピークをなしており，$\int P(E)\,D(E)\,dE = 1$ であるから，$P(\overline{E})\,D(\overline{E})\,(2\varDelta E) \sim 1$ となる ($2\varDelta E$ は分布の幅)．よって，第 2 項は $\ln\{P(\overline{E})\,D(\overline{E})\,\varDelta E\} \sim \ln(1/2) = O(1)$ となり，第 1 項に比べて無視できる．

§6.3　カノニカル分布とミクロカノニカル分布の関係

N 個の粒子から成る系のエネルギー E が(6.1.10)のように各粒子のエネルギーの和で表される場合を考える．各粒子の量子状態を $i, j, k, \cdots$ で番号付けをすると，全系のエネルギーは

$$E_{(i,j,k,\cdots)} = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \varepsilon_k + \cdots \qquad (6.3.1)$$

集合の分配関数は (6.1.8) より

$$Q = \sum_{(i,j,k,\cdots)} \exp\left\{-\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}(\varepsilon_i + \varepsilon_j + \varepsilon_k + \cdots)\right\} \qquad (6.3.2)$$

上式の和を独立にとると

$$Q = \sum_{i(\text{state})} e^{-\varepsilon_i/(k_{\mathrm{B}}T)} \sum_{j(\text{state})} e^{-\varepsilon_j/(k_{\mathrm{B}}T)} \sum_{k(\text{state})} e^{-\varepsilon_k/(k_{\mathrm{B}}T)} \cdots \qquad (6.3.3)$$

この式の右辺の和はそれぞれが粒子の分配関数で，その数は N(粒子数)であるから

$$Q = q^N \qquad (6.3.4)$$

上式は固体内の原子のように，各粒子が区別できる場合の式である．気体分子のように粒子が区別できないときは，粒子の同等性を考慮するため，ギブズの修正因子 $1/N!$ を掛けなければならない(p.63)．よって

$$Q = \frac{1}{N!} q^N \qquad (6.3.5)$$

(6.2.5)を用いると(6.3.4)と(6.3.5)から，それぞれ

$$A(T, V, N) = -Nk_{\mathrm{B}}T \ln q \qquad (6.3.6)$$

$$A(T, V, N) = -Nk_{\mathrm{B}}T \ln q + Nk_{\mathrm{B}}T(\ln N - 1) \qquad (6.3.7)$$

が得られる．ただし，(6.3.7)ではスターリングの式を用いた．これらの式はミクロカノニカル分布に基づく式(5.2.48)と(5.2.36)に一致する．したがって，A から導かれる他の状態量についてもカノニカル分布とミクロカノニカル分布からの式は一致することになる．

このようにして，エネルギー一定の孤立系に適用されるミクロカノニカル集団による統計と，温度一定の熱源に接触する系に用いられるカノニカル集団による統計が同じ結論を与えることがわかった．その理由は，カノニカル集団の

熱平衡状態では，[例題 6.1]で示したように，エネルギーの相対的な揺らぎ $\Delta E/\langle E\rangle$ が $1/\sqrt{N}$ の程度で極めて小さいためである．したがって，エネルギーが一定の孤立系に対しても，熱平衡状態における平均値を問題にする限り，温度 T のカノニカル分布による取り扱いが許されるのである．

なお，(6.3.6)と(6.3.7)は，系のエネルギー E が(6.1.10)のように各粒子のエネルギーの和で表される場合にのみ成立する．そうでない場合は，前に述べたように，q が意味をなさない．例えば，実在気体のように分子間の相互作用が無視できないときは，(6.3.7) は使えないのである．したがって，今後は，より一般的で扱いやすいカノニカル集団による統計を基にして議論を進めることにする．

最後に古典統計に基づく集合の分配関数の式を示しておく．(6.1.8) において，系の自由度を f として，座標と運動量をまとめて，$q(q_1, q_2, \cdots, q_f)$, $p(p_1, p_2, \cdots, p_f)$ で表し

$$\sum_i \to \frac{1}{h^f}\int dqdp \qquad E_i \to H(p, q) \tag{6.3.8}$$

の置き換えを行うと

$$Q = \frac{1}{h^f}\int \exp\left\{-\frac{H(p, q)}{k_{\mathrm{B}}T}\right\} dqdp \tag{6.3.9}$$

N 個の同種粒子間に相互作用がないときは，個々の粒子の座標と運動量をまとめて $\boldsymbol{q}_i$, $\boldsymbol{p}_i$, ハミルトン関数を $h(\boldsymbol{q}_i, \boldsymbol{p}_i)$ として

$$Q = \frac{1}{h^f}\int \exp\left\{-\frac{\sum_{i=1}^{N} h(\boldsymbol{p}_i, \boldsymbol{q}_i)}{k_{\mathrm{B}}T}\right\} dqdp$$

$$Q = q^N \tag{6.3.10}$$

$$q = \frac{1}{h^{f/N}}\int \exp\left\{-\frac{h(\boldsymbol{p}_i, \boldsymbol{q}_i)}{k_{\mathrm{B}}T}\right\} d\boldsymbol{q}_i d\boldsymbol{p}_i \tag{6.3.11}$$ [1]

f/N は個々の粒子の自由度である．もし，粒子の区別ができないときは

---

1) 分配関数と座標に同じ記号 q が使われているので，注意されたい．

(6.3.9)にギブズの修正因子を付加しなければならない.

$$Q = \frac{1}{N!}\frac{1}{h^f}\int \exp[-H(p,q)/(k_B T)]\,dqdp \qquad (6.3.12)$$

他の式についても同様である.

§6.4 熱と仕事

ここで，統計力学における熱と仕事の意味を考えておこう．**図6.2**のように，ピストンのついた容器に気体が入っている場合を考える．全系のエネルギーは (6.2.1) より

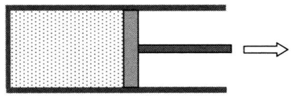


図6.2 ピストンのついた容器の中の気体

$$E = \sum_i E_i P_i \qquad (6.4.1)$$

系のエネルギー固有値は容器の体積 V と粒子数 N の関数で，$E_i(V,N)$ である．容器の体積を V から V' に変えるとき，ピストンをゆっくり引くと，粒子の分布確率 P_i は変わらないでエネルギー固有値 E_i だけが変わる（例えば，(3.7.12) で $V = L_x L_y L_z$ が変わるとエネルギー固有値が変わる)．このような状態変化を**断熱変化** (adiabatic change) という[1)]．断熱変化に伴って，全系のエネルギー $E \sim E + \Delta E$ の量子状態がそのままで $E' \sim E' + \Delta E'$ の量子状態に移るので，状態数 W は変化しない．よってエントロピー $S = k_B \ln W$ も変化しない．すなわち

$$S(E,V) = S(E',V') \qquad (6.4.2)$$

断熱変化は熱力学の準静的過程と考えられるので，微小な断熱変化について

$$dE = -PdV \qquad (6.4.3)$$

が成立する．ただし，P は系の圧力である．上式から

$$P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} \qquad (6.4.4)$$

1) この場合の断熱変化という言葉は，熱力学の場合（準静的でない変化も含む）と異なり，狭い意味で使われている．なお，体積を急に変えると，量子数が異なる状態への遷移が起こり，断熱変化にならない．

上式では断熱変化に伴って，エントロピーと粒子数が変化しないことを明示した．この式は熱力学の式 (1.6.6) の第 2 式に相当する．

(6.4.4) に (6.4.1) を代入すると，断熱変化に伴って P_i が変化しないから

$$P = -\left(\frac{\partial\left(\sum_i E_i P_i\right)}{\partial V}\right)_{S,N} = -\sum_i P_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial V}\right)_N \tag{6.4.5}$$

$$\therefore\ P = \sum_i P_i p_i \qquad p_i \equiv -\left(\frac{\partial E_i}{\partial V}\right)_N \tag{6.4.6}$$

上式は，p_i がミクロな圧力，P がその平均値であることを意味する．

(6.4.1)から

$$\begin{aligned} dE &= \sum_i E_i dP_i + \sum_i P_i dE_i \\ &= \sum_i E_i dP_i + \sum_i P_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial V}\right)_N dV \end{aligned} \tag{6.4.7}$$

(6.4.6)から上式の右辺の第 2 項は仕事 $-PdV$ であるから，熱力学第 1 法則により，第 1 項が熱である．上式から，仕事はミクロなエネルギー E_i を変化させるが，確率分布 P_i を一定に保つのに対し，熱はその逆に E_i を一定に保つが，P_i を変化させることがわかる．

§6.5　熱力学第 3 法則

§1.4 (p.14) で述べた熱力学第 3 法則を統計力学の立場から論じておこう．いま，系のエネルギーを基底状態から $E_0 < E_1 < E_2 < \cdots$ とする．極低温で

$$\Delta E = E_1 - E_0 \gg k_B T$$

の場合を考える．分配関数はエネルギーの最初の 2 項だけをとって

$$Q \cong \Gamma_0 e^{-E_0/(k_B T)} + \Gamma_1 e^{-E_1/(k_B T)} = \Gamma_0 e^{-E_0/(k_B T)}\left(1 + \frac{\Gamma_1}{\Gamma_0} e^{-\Delta E/(k_B T)}\right) \tag{6.5.1}$$

ただし，Γ_0, Γ_1 は E_0 と E_1 の縮退度である．上式から

$$A = -k_B T \ln Q = E_0 - k_B T \ln \Gamma_0 - k_B T \ln\left(1 + \frac{\Gamma_1}{\Gamma_0} e^{-\Delta E/(k_B T)}\right)$$

最右辺の第 3 項の対数関数をテイラー (Taylor) 展開して最初の項だけとると

$$A = E_0 - k_B T \ln \Gamma_0 - \frac{\Gamma_1}{\Gamma_0} k_B T e^{-\Delta E/(k_B T)} \tag{6.5.2}$$

(6.2.6) の第 1 式から

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} = k_B \ln \Gamma_0 + \frac{\Gamma_1}{\Gamma_0} k_B e^{-\Delta E/(k_B T)} + \frac{\Gamma_1}{\Gamma_0} \frac{\Delta E}{T} e^{-\Delta E/(k_B T)}$$

上式の右辺の第 2 項を第 3 項に比べて省略して

$$S \cong k_B \ln \Gamma_0 + \frac{\Gamma_1}{\Gamma_0} \frac{\Delta E}{T} e^{-\Delta E/(k_B T)} \tag{6.5.3}$$

$T \to 0$ で $e^{-\Delta E/(k_B T)}$ の方が T より遙かに速く 0 に近づくから，0 K で上式の第 2 項が消えて，エントロピーは $k_B \ln \Gamma_0$ となる．そして，基底状態が縮退していなければ ($\Gamma_0 = 1$)，エントロピーの値は 0 になることがわかる．また，固有値が縮退していても，マクロな系のエントロピーは Nk_B の程度であるから ((5.2.58), (5.2.59) 参照)，その値に比べて $k_B \ln \Gamma_0$ は無視できる．このようにして熱力学第 3 法則が成り立つことがわかる．

しかし，実験的に第 3 法則を立証することは困難である．何故ならば，極低温では分子の運動がほとんど停止するので，準安定状態から最低のエネルギー状態への変化が極めて起こりにくくなるため，最低エネルギー状態 (基底状態) が事実上実現できないからである．例えば，異核 2 原子分子の基底状態を模式的に**図 6.3(a)**のような規則正しい配向とする．極低温にする過程でこのような配向がとれないで，図の**(b)**のように分子がばらばらの配向で凍結されると，1 分子に付き 2 通りの配向があるから $\Gamma_0 = 2^N$，$S = k_B N \ln 2$ となる．実際，CO 分子ではこれに相当するエントロピーが見出されている (p.172，§7.4)．このように，実験的に 0 K で観測されるエントロピーを**残余エントロ**

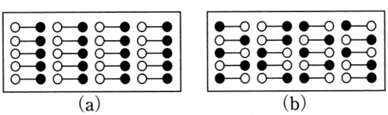


図 6.3　異核 2 原子分子の配向モデル．(a) 基底状態，(b) 不規則な配向状態

ピー (residual entropy) という．

［**例題 6.4**］　極低温における定積熱容量 C_V を求めよ．

［**解**］　(1.6.17) と (6.5.3) より

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_0}\Delta E\left(-\frac{1}{T^2}+\frac{\Delta E}{k_B T^3}\right)e^{-\Delta E/(k_B T)}$$

$$\cong \frac{\Gamma_1}{\Gamma_0}\frac{(\Delta E)^2}{k_B T^3}e^{-\Delta E/(k_B T)} \tag{6.5.4}$$

問　　題

6.1　カノニカル分布において，$\beta = 1/(k_B T)$ として，次式が成り立つことを示せ．

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_{V,N} = -\overline{E} \qquad \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \beta^2}\right)_{V,N} = \overline{E^2} - \overline{E}^2$$

6.2　N 個の区別できる粒子から成る系を考える．粒子間に相互作用がないとする．各粒子がエネルギー 0 と $\varepsilon\,(>0)$ の二つの量子状態をとる場合[1]，系のエネルギーの温度依存性を求めよ．また，定積熱容量を計算せよ．

6.3　電気双極子モーメント $\boldsymbol{p}$ をもつ分子に電場 $\boldsymbol{E}$ をかけると，いろいろな方向に向いていたモーメントは電場の方向に傾いて，分子は $-\boldsymbol{pE} = -pE\cos\theta$ のエネルギー[2] をもつようになる．ただし，θ はモーメントと電場のなす角である．このような分子から成る理想気体（分子密度 ρ）に生じる電気分極（単位体積当たりの電気双極子モーメントの和）を計算せよ（ヒント：古典統計力学を用いて $\rho\overline{p\cos\theta}$ を求めよ）．

6.4　シャノンの情報のエントロピー $S = -\sum_i P_i \ln P_i$ において，$P_1 = P_2 = \cdots$ のとき，S が極大値を与えることを示せ．

1）例えば，均一磁場の中で電子スピンをもつ粒子は二つのエネルギー準位に分裂する（(10.4.3) 参照）．

2）このエネルギーは磁場の中におかれた磁気双極子モーメントの場合と同様である（p.221 脚注 1）参照）．

7 理 想 気 体

本章では，カノニカル分布の統計に基づいて理想気体の分配関数を求め，それを用いて熱力学の状態量を計算する．分配関数の計算は単原子分子，2原子分子および多原子分子に分けて行う．通常の気体では，理想気体近似が十分な精度で状態量の計算に適用できることが示される．このことを実証するため，この章と次の章では数値計算の過程を詳しく記した．

§7.1 単原子分子

(a) 分配関数

理想気体の場合には分子間に相互作用がないので，集合の分配関数 Q は各分子の分配関数 q を用いて

$$Q = \frac{1}{N!}\, q^N \tag{7.1.1}$$

と書くことができる((6.3.5))．右辺の $1/N!$ は分子の同等性を考慮するための修正因子であるが，極低温になるとこの補正では不十分であることに注意されたい (pp.112–113)．(6.1.9) より

$$q = \sum_{i(\text{state})} \exp\{-\varepsilon_i/(k_{\mathrm{B}}T)\} \tag{7.1.2}$$

ε_i は分子のエネルギーである．

次節で述べるように，分子の運動はよい近似で並進，回転，振動の三つの項に分けることができるが[1]，単原子分子では回転と振動の項がないので並進 (translation) 運動のエネルギー $\varepsilon_{\text{trans}}$ のみを考えればよい．その他に考慮すべきエネルギーとして電子状態 (electronic state) のエネルギー $\varepsilon_{\text{elec}}$ がある．分

1) 後述するように，2原子分子と多原子分子では，並進，回転，振動の項に分けて，通常，回転には剛体回転子近似が，振動には調和振動子近似が使われる．また，電子状態に対しては断熱近似が用いられる．

子の電子状態と並進運動の間には相互作用がないので，全エネルギーは

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{trans}} + \varepsilon_{\text{elec}} \tag{7.1.3}$$

並進運動と電子状態のエネルギーの量子数をそれぞれ k, s とすると，(7.1.2) より

$$q = \sum_{k,\,s(\text{state})} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{k(\text{trans})} + \varepsilon_{s(\text{elec})}}{k_{\text{B}}T}\right)$$

$$\therefore\ q = q_{\text{trans}} q_{\text{elec}} \tag{7.1.4}$$

$$q_{\text{trans}} = \sum_{k(\text{state})} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{k(\text{trans})}}{k_{\text{B}}T}\right) \qquad q_{\text{elec}} = \sum_{s(\text{state})} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{s(\text{elec})}}{k_{\text{B}}T}\right) \tag{7.1.5}$$

このように，一般に異なった性質のエネルギーの間に相互作用がないときは，全分配関数は個々の独立な分配関数の積となる（**乗法法則**）．

並進運動（自由粒子）の固有値は (3.7.12) から

$$\varepsilon_{n_x n_y n_z(\text{trans})} = \frac{h^2}{2M}\left(\frac{{n_x}^2}{{L_x}^2} + \frac{{n_y}^2}{{L_y}^2} + \frac{{n_z}^2}{{L_z}^2}\right) \quad n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \tag{7.1.6}$$

ただし，M は分子の質量である．また，これから得られる分配関数についてはすでに§5.2 (e) で導いた．(5.2.53) より分配関数は

$$q_{\text{trans}} = V\left(\frac{2\pi M k_{\text{B}} T}{h^2}\right)^{3/2} = \frac{V}{{\lambda_{\text{T}}}^3} \tag{7.1.7}$$

ただし，分子の質量を m から M に変えた．電子状態については，s 番目の電子状態のエネルギーと縮退度をそれぞれ $\varepsilon_{s(\text{elec})}$，$g_{s(\text{elec})}$ とすれば，(7.1.2) は

$$q_{\text{elec}} = \sum_{s} g_{s(\text{elec})} \exp\left(\frac{-\varepsilon_{s(\text{elec})}}{k_{\text{B}}T}\right) \tag{7.1.8}$$

となる．ここで，基底状態のエネルギーをエネルギーの原点として $\varepsilon_{0(\text{elec})} = 0$ とすると

$$q_{\text{elec}} = g_{0(\text{elec})} + \sum_{s \neq 0} g_{s(\text{elec})} \exp\left(\frac{-\Delta\varepsilon_{s(\text{elec})}}{k_{\text{B}}T}\right) \tag{7.1.9}$$

ただし，$\Delta\varepsilon_{s(\text{elec})}$ は s 番目の電子状態と基底状態のエネルギー差である．上式で

$$\theta_{s(\text{elec})} \equiv \frac{\Delta\varepsilon_{s(\text{elec})}}{k_{\text{B}}} \tag{7.1.10}$$

表 7.1　原子の電子状態

原子	電子配置（外殻）	状態	$g_{s(\mathrm{elec})}$	$\Delta\varepsilon_{s(\mathrm{elec})}$/J	$\theta_{s(\mathrm{elec})}$/K
H	1s	$^2S_{1/2}$	2	0	0
	2p	$^2P_{1/2}$	2	1.634×10^{-18}	118400
He	$1s^2$	$^1S_0$	1	0	0
	1s2s	$^3S_1$	3	3.175×10^{-18}	230000
Li	2s	$^2S_{1/2}$	2	0	0
	2p	$^2P_{1/2}$	2	2.961×10^{-19}	21450
Na	3s	$^2S_{1/2}$	2	0	0
	3p	$^2P_{1/2}$	2	3.368×10^{-19}	24400
C	$2s^2 2p^2$	$^3P_0$	1	0	0
		$^3P_1$	3	3.258×10^{-22}	23.60
		$^3P_2$	5	8.641×10^{-22}	62.59
		$^1D_2$	5	2.025×10^{-19}	14670
O	$2s^2 2p^4$	$^3P_2$	5	0	0
		$^3P_1$	3	3.149×10^{-21}	228.1
		$^3P_0$	1	4.499×10^{-21}	325.9
		$^1D_2$	5	3.152×10^{-19}	22830
F	$2s^2 2p^5$	$^2P_{3/2}$	4	0	0
		$^2P_{1/2}$	2	8.025×10^{-21}	581.3
	$2p^4 3s$	$^4P_{5/2}$	6	2.034×10^{-18}	147300
Hg	$5d^{10} 6s^2$	$^1S_0$	1	0	0
		$^3P_0$	1	7.478×10^{-19}	54160

とおけば

$$q_{\mathrm{elec}} = g_{0(\mathrm{elec})} + \sum_{s\neq0} g_{s(\mathrm{elec})} \exp\left(\frac{-\theta_{s(\mathrm{elec})}}{T}\right) \tag{7.1.11}$$

と書ける．$T \ll \theta_{s(\mathrm{elec})}$ のときは，励起状態 s は分配関数に寄与しない．よって，$\theta_{s(\mathrm{elec})}$ を電子状態 s の**特性温度**（characteristic temperature）と呼ぶ．**表 7.1** にいくつかの原子の基底状態と低エネルギーの励起状態を示す[1]．表から，

1）表で，電子状態は原子の全スピン角運動量（各電子のスピン角運動量の和）の量子数 S，全軌道角運動量（各電子の軌道角運動量の和）の量子数 L，および全角運動量（全スピン角運動量と全軌道角運動量の和）の量子数 J で分類されている．まず，$L=0, 1, 2, \cdots$ にしたがって，S, P, D, … という記号が使われる．これらの記号の左上の数字は全スピン角運動量の多重度 $2S+1$ を，右下の数字は J を表す．電子状態は全軌道角運動量の z

1族の水素原子やアルカリ金属原子，希ガス原子などは通常の温度では q の計算に励起状態を考慮しなくてもよいことがわかる．これに対し，ハロゲン原子では第1励起状態が，炭素，酸素などの原子では第1および第2励起状態が分配関数に寄与する．

(b) 熱力学の状態量

(7.1.1) および (7.1.4) の分配関数の式を用いて熱力学の状態量を求めておこう．(6.2.3) にこれらの式を代入すると

$$E = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk_B T^2 \left\{\left(\frac{\partial \ln q_{\text{trans}}}{\partial T}\right)_{V,N} + \left(\frac{\partial \ln q_{\text{elec}}}{\partial T}\right)_{V,N}\right\}$$

$$\therefore\ E = E_{\text{trans}} + E_{\text{elec}} \tag{7.1.12}$$

ただし

$$E_{\text{trans}} = Nk_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q_{\text{trans}}}{\partial T}\right)_{V,N} \qquad E_{\text{elec}} = Nk_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q_{\text{elec}}}{\partial T}\right)_{V,N} \tag{7.1.13}$$

また，(6.2.5)，(7.1.1)，(7.1.4) より，スターリングの式 (4.1.14) を用いて

$$A = A_{\text{trans}} + A_{\text{elec}} \tag{7.1.14}$$

ただし

$$A_{\text{trans}} = -Nk_B T \ln q_{\text{trans}} + Nk_B T(\ln N - 1) \tag{7.1.15}$$

$$A_{\text{elec}} = -Nk_B T \ln q_{\text{elec}} \tag{7.1.16}$$

(7.1.15) において第2項は $N!$ に基づく項で，これを A_{trans} に含めてある．(7.1.14) から A は並進と電子状態の項に分かれるので，他の状態量も (5.2.32) の

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} \qquad P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} \qquad \mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{T,V} \tag{7.1.17}$$

を用いて，並進と電子状態の項に分けて計算できる．ただし，q_{elec} は T だけの関数で，V，N に依存しない．q_{elec} は分子の性質にのみ依存するからであ

成分の違いにより $2J+1$ 重 ($J=-J, -J+1, \cdots, J$) に縮退している．すなわち，$g = 2J+1$ である．例えば，${}^2P_{1/2}$ は $L=1$, $S=1/2$, $J=1/2$ の状態で，$g=2$ である．詳細については，巻末参考書 (22), (23) 参照．

る．よって，P に寄与するのは $A_{\rm trans}$ のみである．以上，単原子理想気体の状態量を求めるには，並進と電子状態の状態量への寄与を計算した後，それらを加えあわせればよい．このように，全分配関数が乗法法則によって異なった性質の分配関数の積となるときは，熱力学の状態量を求めるには，それら個々の分配関数から電子状態への寄与を計算した後，全体を加算すればよい．

並進の分配関数 (7.1.7) からの状態量への寄与については，すでに§5.2 (e) で導いてあり，以下の通りである ((5.2.54)，(5.2.55)，(5.2.57)，(5.2.58), (5.2.62) 参照)．

$$A_{\rm trans}(T, V, N) = Nk_{\rm B}T\left[\ln\left\{\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi Mk_{\rm B}T}\right)^{3/2}\right\} - 1\right] \quad (7.1.18)$$

$$P = \frac{Nk_{\rm B}T}{V} \quad (7.1.19)$$

$$E_{\rm trans} = \frac{3}{2}Nk_{\rm B}T \quad (7.1.20)$$

$$C_{V,\rm trans} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{3}{2}Nk_{\rm B} \quad (7.1.21)$$

$$S_{\rm trans}(T, V, N) = Nk_{\rm B}\left[\ln\left\{\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi Mk_{\rm B}T}{h^2}\right)^{3/2}\right\} + \frac{5}{2}\right] \quad (7.1.22)$$

$$G_{\rm trans}(T, P, N) = Nk_{\rm B}T\ln\left\{\frac{P}{k_{\rm B}T}\left(\frac{h^2}{2\pi Mk_{\rm B}T}\right)^{3/2}\right\} \quad (7.1.23)$$

分子 1 個当たりの並進運動 (3 次元) への寄与はエネルギーでは $(3/2)k_{\rm B}T$，定積熱容量では $(3/2)k_{\rm B}$ である．

次に (7.1.9) の $q_{\rm elec}$ を用いて電子状態の状態量への寄与を計算する．(7.1.13)，(7.1.16)，(7.1.17) から

$$E_{\rm elec} = \frac{N(g_{1(\rm elec)}\Delta\varepsilon_{1(\rm elec)}e^{-\Delta\varepsilon_{1(\rm elec)}/(k_{\rm B}T)} + \cdots)}{g_{0(\rm elec)} + g_{1(\rm elec)}e^{-\Delta\varepsilon_{1(\rm elec)}/(k_{\rm B}T)} + \cdots} \quad (7.1.24)$$

$$A_{\rm elec} = -Nk_{\rm B}T\ln\left(g_{0(\rm elec)} + g_{1(\rm elec)}e^{-\Delta\varepsilon_{1(\rm elec)}/(k_{\rm B}T)} + \cdots\right) \quad (7.1.25)$$

$$S_{\rm elec} = Nk_{\rm B}\ln\left(g_{0(\rm elec)} + g_{1(\rm elec)}e^{-\Delta\varepsilon_{1(\rm elec)}/(k_{\rm B}T)} + \cdots\right) + \frac{N\left(g_{1(\rm elec)}\Delta\varepsilon_{1(\rm elec)}e^{-\Delta\varepsilon_{1(\rm elec)}/(k_{\rm B}T)} + \cdots\right)}{T\left\{g_{0(\rm elec)} + g_{1(\rm elec)}e^{-\Delta\varepsilon_{1(\rm elec)}/(k_{\rm B}T)} + \cdots\right\}} \quad (7.1.26)$$

$$G_{\mathrm{elec}} = -Nk_{\mathrm{B}}T\ln\left(g_{0(\mathrm{elec})} + g_{1(\mathrm{elec})}e^{-\Delta\varepsilon_{1(\mathrm{elec})}/(k_{\mathrm{B}}T)} + \cdots\right) \quad (7.1.27)$$

$\Delta\varepsilon_{1(\mathrm{elec})} \gg k_{\mathrm{B}}T$ のときは，$q_{\mathrm{elec}} = g_{0(\mathrm{elec})}$ となり，状態量は次式で近似される．

$$E_{\mathrm{elec}} = 0 \quad A_{\mathrm{elec}} = -Nk_{\mathrm{B}}T\ln g_{0(\mathrm{elec})} \quad S_{\mathrm{elec}} = Nk_{\mathrm{B}}\ln g_{0(\mathrm{elec})}$$

$$G_{\mathrm{elec}} = -Nk_{\mathrm{B}}T\ln g_{0(\mathrm{elec})} \quad (7.1.28)$$

ここで，エントロピーの値を数値的に求めておこう．(7.1.19) より $V/N = k_{\mathrm{B}}T/P$ であるから，これを (7.1.22) に代入して

$$S_{\mathrm{trans}}(T,P,N) = Nk_{\mathrm{B}}\left[\ln\left\{\frac{k_{\mathrm{B}}T}{P}\left(\frac{2\pi Mk_{\mathrm{B}}T}{h^2}\right)^{3/2}\right\} + \frac{5}{2}\right] \quad (7.1.29)$$

上式で計算を簡単にするため，P を bar 単位で，M を**原子質量単位** (atomic mass unit)[1] で表す．$1\,\mathrm{bar} = 10^5\,\mathrm{Pa} = 10^5\,\mathrm{m^{-1}\,kg\,s^{-2}}$，$1\,\mathrm{u} = 0.001/N_{\mathrm{A}} = 1.66054 \times 10^{-27}\,\mathrm{kg}$ であるから，これらを上式に入れて定数を計算すると

$$S_{\mathrm{trans}}(T,P,N) = Nk_{\mathrm{B}}\left(\frac{5}{2}\ln\frac{T}{\mathrm{K}} + \frac{3}{2}\ln\frac{M}{\mathrm{u}} - \ln\frac{P}{\mathrm{bar}} - 1.1517\right) \quad (7.1.30)$$

この式と (7.1.26) を用いて求めた，$25\,^\circ\mathrm{C} = 298.15\,\mathrm{K}$ における標準エントロピー ($1\,\mathrm{bar}$[2] における 1 mol のエントロピー) の値を熱力学のデータ $S^{\ominus}_{\mathrm{therm}}$ と比較して**表 7.2** に示す[3]．両者はよく一致しており，理想気体近似が妥当であることがわかる．表で希ガス原子と水銀には S_{elec} の寄与はない．水素とアルカリ金属原子の S_{elec} は $S_{\mathrm{elec}} = Nk_{\mathrm{B}}\ln g_{0(\mathrm{elec})} = Nk_{\mathrm{B}}\ln 2$ より求めた．一方，F では (7.1.26) で第 1 励起状態まで，C と O では第 2 励起状態まで考慮して S_{elec} を計算した．

[**例題 7.1**]　表 7.1 の数値を用いて，フッ素原子の 25 ℃ における標準エントロピーを計算せよ．

---

1) 原子質量単位は $^{12}\mathrm{C}$ の質量を 12.0 u とする単位である．この単位を使うと原子の質量の値として，原子量をそのまま使うことができる．例えば，水素の質量は 1.00794 u である．なお，以前は u を amu と記したが，SI 単位系では u を使うことが推奨されている．

2) SI 単位系では標準状態の圧力として，従来の $1\,\mathrm{atm} = 1.01325 \times 10^5\,\mathrm{Pa}$ の代わりに 1 bar が使われる．(7.1.30) において P/atm とすると，(　) 内の定数は -1.1649 となる．

3) エントロピーを含む熱力学のデータは熱力学の実験値と理論計算を基にして決定される．

表 7.2　原子の標準エントロピー (25 ℃)

原子	$S^{\ominus}_{\mathrm{trans}}$ /J K^{-1} mol^{-1}	$S^{\ominus}_{\mathrm{elec}}$ /J K^{-1} mol^{-1}	$S^{\ominus}_{\mathrm{calc}}$ /J K^{-1} mol^{-1}	$S^{\ominus}_{\mathrm{therm}}$ /J K^{-1} mol^{-1} [a)]
He	126.15	0.00	126.15	126.153
Ne	146.33	0.00	146.33	146.328
Ar	154.85	0.00	154.85	154.846
Kr	164.09	0.00	164.09	164.085
Xe	169.69	0.00	169.69	169.685
Hg	174.97	0.00	174.97	174.971
H	108.95	5.76	114.71	114.717
Li	133.02	5.76	138.78	138.782
Na (g)	147.95	5.76	153.71	153.718
F	145.58	13.18	158.76	158.751
O	143.43	17.63	161.06	161.059
C (g)	139.86	18.24	158.10	158.100

a) D. R. Lide ed.：CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th ed., Tayler and Francis (2009-2010).

［**解**］ (7.1.30) より

$$S^{\ominus}_{\mathrm{trans}}(298.15\ \mathrm{K}, 1\ \mathrm{bar}, N_{\mathrm{A}})$$
$$= 8.31447\left\{\frac{5}{2}\ln 298.15 + \frac{3}{2}\ln(18.998) - \ln 1 - 1.1517\right\}\mathrm{J\ mol^{-1}\ K^{-1}}$$
$$= 145.58\ \mathrm{J\ mol^{-1}\ K^{-1}}$$

表 7.1 から，$\Delta\varepsilon_{1(\mathrm{elec})}/(k_{\mathrm{B}}T) = 8.025\times10^{-21}/(1.3807\times10^{-23}\times298.15) = 1.949$．この値と表 7.1 の数値を (7.1.26) に代入して

$$S^{\ominus}_{\mathrm{elec}} = 8.3145\ln(4+2e^{-1.949}) + \frac{6.0221\times10^{23}\times(2\times8.025\times10^{-21}e^{-1.949})}{298.15\times(4+2e^{-1.949})}$$
$$= 13.18\ \mathrm{J\ mol^{-1}\ K^{-1}}$$
$$S^{\ominus}_{\mathrm{calc}} = S^{\ominus}_{\mathrm{trans}} + S^{\ominus}_{\mathrm{elec}} = 158.76\ \mathrm{J\ mol^{-1}\ K^{-1}}$$

§7.2　2 原 子 分 子

(a) 分配関数の分離

2 原子分子や 3 原子以上の原子から成る多原子分子の場合，分子中の原子核は電子に比べて質量が大きく運動が極めて遅いため，所定の位置に静止しているとして，シュレーディンガー方程式をつくり，分子のエネルギー固有値 E

を求めることができる．この場合，E は原子核の位置の関数となり，核の運動のポテンシャル V を与える．これを**ボルン-オッペンハイマー** (Born-Oppenheimer) **近似**または**断熱近似** (adiabatic approximation) という．**図 7.1** は窒素分子のエネルギーを核間距離 r の関数として示したポテンシャル曲線 $V(r)$ である．図の三つの曲線 V_0，V_1，V_2 はそれぞれ基底状態 X，最低の電子励起状態 A，次の電子励起状態 B に対応する．状態 A と X の間のエネルギーの差は 600 kJ mol^{-1} 程度で，常温 (300 K) における $k_BT = 2.49$ kJ mol^{-1} に比べて遙かに大きい．したがって，通常の温度では励起状態 A は q に寄与しない．他の励起状態についても同様である．いま，図のようにエネルギーの 0 点の位置を $V_0(\infty)$ (二つの基底状態の原子が無限遠まで離れて，静止している状態のエネルギー) にとれば[1)]，基底状態のポテンシャル曲線の極小値のエ

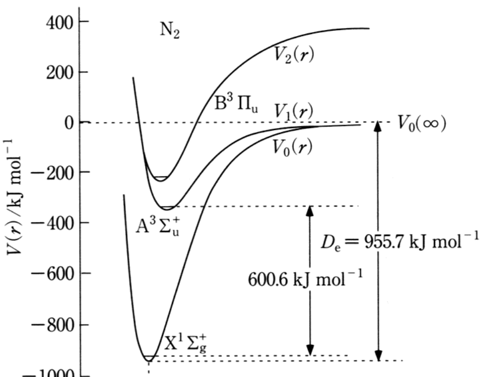


図 7.1 窒素分子の基底状態と電子励起状態のポテンシャル．606.6 kJ mol^{-1} は基底状態と第 1 励起状態の振動の 0 点エネルギーの差である (本文参照)．r_e は平衡核間距離で 1.0977 Å.

1) 0 点をこのようにとる理由は，化学反応では，原子間の結合の組み換えが起こるため，各原子の基底状態をエネルギーの基準にとれば都合がよいからである．

ネルギー（電子状態の最低エネルギー）は $-D_e$ となる（D_e は結合エネルギー）．よって，電子状態の分配関数として，基底状態だけを考慮すると

$$q_{elec} = g_{0(elec)} \exp\left(\frac{D_e}{k_B T}\right) \tag{7.2.1}$$

ただし，$g_{0(elec)}$ は基底状態の縮退度である．なお，NO などのように励起状態のエネルギーが低く（NO では第1励起エネルギーは 1.45 kJ mol^{-1}），基底状態の他に励起状態も考慮する必要があるときは計算が複雑になる（問題7.2参照）．詳しい取り扱いについては脚注1)の文献を参照されたい．

基底状態において，2原子分子の原子核の古典的運動エネルギーは (2.2.29) より

$$H_{nucl} = \frac{1}{2M}(p_X{}^2 + p_Y{}^2 + p_Z{}^2) + \frac{1}{2I(r)}\left(p_\theta{}^2 + \frac{1}{\sin^2\theta}p_\varphi{}^2\right) + \left\{\frac{1}{2\mu}p_r{}^2 + V_0(r)\right\} \tag{7.2.2}$$

で表される．ただし，$V_0(r)$ は基底状態のポテンシャル関数である．右辺の第1～3項はそれぞれ，分子の並進 (translation)，回転 (rotation)，振動 (vibration) のエネルギーに対応する．上式で平衡核間距離を r_e として，慣性モーメント $I(r) = \mu r^2$ を $\mu r_e{}^2$ に置き換えると，H_{nucl} は並進，回転および振動の変数である (p_X, p_Y, p_Z)，(p_θ, p_φ) および (r, p_r) から成る項の和に分離される．したがって，対応するハミルトニアン $\hat{H}_{nucl}$ も三つの項に分離され，エネルギー固有関数と固有値は

$$\psi_{nucl} = \psi_{trans}\psi_{rot}\psi_{vib} \tag{7.2.3}$$

$$\varepsilon_{nucl} = \varepsilon_{trans} + \varepsilon_{rot} + \varepsilon_{vib} \tag{7.2.4}$$

となる2)．(7.2.2) の第1項は自由粒子に相当するから，その固有値は (7.1.6) で与えられる．第2項は $I(r) = I(r_e) = \text{const}$ とすると，$I(r_e)$ の慣性能率をもつ**剛体回転子** (rigid rotor) に相当し，そのエネルギー固有関数と固

1) G. Herzberg：Spectra of Diatomic Molecules, 2nd ed., Van Nostrand (1950).

2) (3.6.8) ～ (3.6.10) 参照．N 粒子系の場合と同様に $\hat{F} = \sum_i \hat{F}_i(i)$ のように変数が分離されるときは，$\hat{F}$ の固有関数と固有値は，それぞれ，$\hat{F}_i$ の固有関数の積および固有値の和になる．

有値はそれぞれ次のようになる[1])．

$$\psi_{jm}(\theta,\varphi)=Y_{jm}(\theta,\varphi)$$
$$\varepsilon_{j(\mathrm{rot})}=\frac{j(j+1)\hbar^2}{2I(r_\mathrm{e})}\qquad j=0,1,2,\cdots;\ m=-j,-j+1,\cdots,j \tag{7.2.5}$$

上式で $Y_{jm}(\theta,\varphi)$ は球面調和関数（(A.1.6) 参照）である．各 j に対し，m は $2j+1$ 個の値をとるから，ε_j 準位は $2j+1$ 重に縮退している．なお，上式は CO_2，C_2H_2 などの直線状多原子分子においても成り立つ．(7.2.2) 第3項はポテンシャル $V_0(r)$ の下にある質量 μ の質点の1次元運動に相当する．いま，$V_0(r)$ を平衡核間距離 r_e の近傍で展開すると，$x=r-r_\mathrm{e}$ として

$$V_0(r)=-D_\mathrm{e}+\left(\frac{dV_0}{dr}\right)_\mathrm{e}x+\frac{1}{2}\left(\frac{d^2V_0}{dr^2}\right)_\mathrm{e}x^2+\cdots \tag{7.2.6}$$

振動エネルギーの0点をポテンシャルの底に選ぶと，$-D_\mathrm{e}=0$ となる．また，r_e は極小点であるから，第2項も0である．よって，x が小さいとき上式は次のようになる．

$$V_0(r)\cong\frac{1}{2}k_\mathrm{e}x^2\qquad k_\mathrm{e}\equiv\left(\frac{d^2V_0}{dr^2}\right)_\mathrm{e} \tag{7.2.7}$$

このようにして，(7.2.2) の第3項は

$$\frac{1}{2\mu}p_r{}^2+V_0(r)\cong\frac{1}{2\mu}p_x{}^2+\frac{1}{2}k_\mathrm{e}x^2 \tag{7.2.8}$$

となり，質量 μ の1次元調和振動子の運動で近似される．よって，エネルギー固有値は (3.3.14) から

$$\varepsilon_{n(\mathrm{vib})}=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_\mathrm{e}\qquad n=0,1,2,\cdots \tag{7.2.9}$$

ただし

$$\omega_\mathrm{e}=\sqrt{\frac{k_\mathrm{e}}{\mu}} \tag{7.2.10}$$

窒素分子 N_2 を例にとると，$L_x=L_y=L_z=0.1\,\mathrm{m}$ として，$h^2/(2ML_x{}^2)=2.84\times10^{-19}\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$, $\hbar^2/\{2I(r_\mathrm{e})\}=2.39\times10^{-2}\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$, $\hbar\omega_\mathrm{e}=2.82\times10^{1}\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$

1）巻末参考書 (23) 参照．

となり（[例題 7.2]），一般にエネルギー準位の間隔は

$$\Delta\varepsilon_{n_x n_y n_z(\mathrm{trans})} \ll \Delta\varepsilon_{j(\mathrm{rot})} < k_\mathrm{B}T\,(300\,\mathrm{K}) < \Delta\varepsilon_{n(\mathrm{vib})} \qquad (7.2.11)$$

の関係にある．$\Delta\varepsilon_{j(\mathrm{rot})} < \Delta\varepsilon_{n(\mathrm{vib})}$ を考慮して，基底電子状態のエネルギー準位の模式図を描くと，**図 7.2** のようになる．振動の 0 準位のエネルギー（0 点エネルギー[1]）は $(1/2)\,\hbar\omega_\mathrm{e}$ であるから，分子の最低エネルギー ε_0 はポテンシャルの底より $(1/2)\,\hbar\omega_\mathrm{e}$ 高い位置にあることに注意されたい．これに伴って実験で得られる解離エネルギー D_0 は結合エネルギー D_e より $(1/2)\,\hbar\omega_\mathrm{e}$ だけ小さい．

上では，核間距離 $r = r_\mathrm{e} =$ 一定として，$I(r) = I(r_\mathrm{e})$ とおき，回転と振動のエネルギーを分離した（剛体回転子のモデル）．実際には回転と振動の間に相互作用がある．例えば，振動が激しくなると，遠心力のため平均の分子間隔が伸びて I が変わるため回転運動も変わってくるが，通常の温度ではほとんどの分子は振動の 0 準位にあるので，この影響は小さい．

(7.2.4) に電子状態のエネルギーを加えて，2 原子分子の全エネルギーは

$$\varepsilon_\mathrm{tot} = \varepsilon_\mathrm{trans} + \varepsilon_\mathrm{rot} + \varepsilon_\mathrm{vib} + \varepsilon_\mathrm{elec} \qquad (7.2.12)$$

これらのエネルギーの間に相互作用がないとして，2 原子分子の全分子分配関

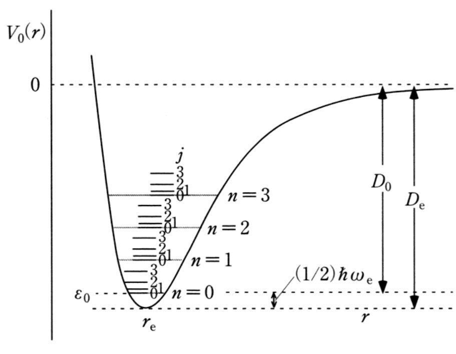


図 7.2　基底電子状態の振動回転準位

1) 0 点エネルギーの存在は不確定性原理の現れである．分子のエネルギーがポテンシャルの底にあると，原子間隔が r_e に確定するため，不確定性原理に反する．

数は乗法法則 (p.132) により

$$\therefore\ q = q_{\mathrm{trans}} q_{\mathrm{rot}} q_{\mathrm{vib}} q_{\mathrm{elec}} \tag{7.2.13}$$

$$\begin{aligned} q_{\mathrm{trans}} &= \sum_{k(\mathrm{state})} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{k(\mathrm{trans})}}{k_{\mathrm{B}}T}\right) \qquad q_{\mathrm{rot}} = \sum_{l(\mathrm{state})} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{l(\mathrm{rot})}}{k_{\mathrm{B}}T}\right) \\ q_{\mathrm{vib}} &= \sum_{m(\mathrm{state})} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{m(\mathrm{vib})}}{k_{\mathrm{B}}T}\right) \qquad q_{\mathrm{elec}} = g_{0(\mathrm{elec})} \exp\left(\frac{D_{\mathrm{e}}}{k_{\mathrm{B}}T}\right) \end{aligned} \tag{7.2.14}$$

ただし，q_{elec} には (7.2.1) を用いた.

(7.2.13) によって，全分子分配関数が並進，回転，振動および電子状態の各分配関数の積で表されるので，熱力学の状態量を求めるには，前節で述べたように，個々の分配関数からの寄与を計算した後，それらを加え合わせればよい．ところで，並進からの寄与についてはすでに前節で求めてある ((7.1.18) ~ (7.1.23) 参照)．電子状態からの寄与は (7.2.1)，(7.1.13)，(7.1.16)，(7.1.17) から

$$\begin{aligned} E_{\mathrm{elec}} &= -ND_{\mathrm{e}} \qquad A_{\mathrm{elec}} = -Nk_{\mathrm{B}}T \ln g_{0(\mathrm{elec})} - ND_{\mathrm{e}} \\ S_{\mathrm{elec}} &= Nk_{\mathrm{B}} \ln g_{0(\mathrm{elec})} \qquad G_{\mathrm{elec}} = -Nk_{\mathrm{B}}T \ln g_{0(\mathrm{elec})} - ND_{\mathrm{e}} \end{aligned} \tag{7.2.15}$$

次節以下では回転と振動の分配関数の具体的な式を求めた後，それらから状態量への寄与を計算することにする．なお，q_{rot}，q_{vib} および q_{elec} は個々の分子の性質で決まるため，T だけの関数で，V，N には依存しない.

表 7.3 に 2 原子分子の基底電子状態の縮退度 $g_{0(\mathrm{elec})}$，平衡核間距離 r_{e}，分子振動の波数 $\tilde{\nu}_{\mathrm{e}}$[1)]，解離エネルギー D_0 および振動の特性温度 θ_{vib} (後述) を示す.

[例題 7.2]　表 7.3 のデータを用いて，N_2 分子について (7.2.11) が成り立つことを示せ.

---

1) 振動分光の分野では，振動数 ν の代わりに波数 $\tilde{\nu} \equiv 1/\lambda$ が使われる．光の速度を c とすると，$E = \hbar\omega = h\nu = hc/\lambda = hc\tilde{\nu}$ であるから $\tilde{\nu}/\mathrm{m}^{-1}$ から $\hbar\omega/\mathrm{J}$ に換算するには，$hc = 1.986446 \times 10^{-25}\ \mathrm{J\ m}$ を掛ける必要がある．通常 $\tilde{\nu}$ は cm^{-1} 単位，すなわち $\tilde{\nu}/\mathrm{cm}^{-1}$ で表すので，J への換算係数は $1.986446 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ cm}$ である．一方，J から kJ/mol への換算係数は $10^{-3} \times 6.022142 \times 10^{23}\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}\ J^{-1}} = 6.022142 \times 10^{20}\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}\ J^{-1}}$ である．$\tilde{\nu}/\mathrm{cm}^{-1}$ から kJ/mol への換算係数は上の二つの換算係数の積で $1.196266 \times 10^{-2}\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}\ cm}$ である.

表 7.3　2 原子分子の基底状態の定数

分子	$g_{0(\mathrm{elec})}$	r_e/Å	$\tilde{\nu}_\mathrm{e}$/cm^{-1}	D_0/kJ mol^{-1}	θ_vib/K
H_2	1	0.7414	4401.2	432.1	6332
N_2	1	1.0977	2358.6	941.6	3394
O_2	3	1.2075	1580.2	493.6	2274
Cl_2	1	1.988	559.7	239.2	805
Br_2	1	2.2811	325.3	190.2	468
I_2	1	2.666	214.5	148.8	309
Na_2	1	3.0789	159.1	72.4	229
HCl	1	1.2746	2991.0	427.8	4303
HBr	1	1.4144	2649.0	362.4	3811
HI	1	1.6092	2309.0	294.5	3322
CO	1	1.1282	2169.8	1071.8	3122
NO	2	1.1508	1904.2	627.6	2740

［**解**］　窒素のモル質量を M_W とすると，N 原子の質量は $m_\mathrm{N} = M_\mathrm{W}/N_\mathrm{A} = 14.007\ \mathrm{g\,mol^{-1}}/(6.0221\times 10^{23})\ \mathrm{mol^{-1}} = 2.3260\times 10^{-26}\ \mathrm{kg}$. また，表 7.3 から $r_\mathrm{e} = 1.0977\times 10^{-10}\ \mathrm{m}$, $\tilde{\nu}_\mathrm{e} = 2358.6\ \mathrm{cm^{-1}}$ である．$\mu = m_\mathrm{N}{}^2/2m_\mathrm{N} = m_\mathrm{N}/2 = 1.1630\times 10^{-26}\ \mathrm{kg}$, $I(r_\mathrm{e}) = \mu r_\mathrm{e}{}^2 = 1.4014\times 10^{-46}\ \mathrm{m^2\,kg}$. これらの値を用いて，(7.1.6)，(7.2.5)，(7.2.9) より並進，回転，振動のエネルギー準位の間隔の目安を求める．$L_x = L_y = L_z = 0.1\ \mathrm{m}$ とすると

$$\frac{h^2}{2ML_x{}^2} = \frac{(6.6261\times 10^{-34}\ \mathrm{J\,s})^2}{2\times(2.3260\times 10^{-26}\ \mathrm{kg}\times 2)\times(0.1\ \mathrm{m})^2}\times 6.0221\times 10^{20}\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}\,J^{-1}}$$
$$= 2.842\times 10^{-19}\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$$
$$\frac{\hbar^2}{2I(r_\mathrm{e})} = \frac{(1.0546\times 10^{-34}\ \mathrm{J\,s})^2}{2\times 1.4014\times 10^{-46}\ \mathrm{m^2\ kg}}\times 6.0221\times 10^{20}\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}\,J^{-1}}$$
$$= 2.390\times 10^{-2}\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$$
$$\hbar\omega_\mathrm{e} = 2359\ \mathrm{cm^{-1}}\times 1.1963\times 10^{-2}\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}\,cm} = 28.22\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$$
$$k_\mathrm{B}T\,(300\ \mathrm{K}) = 1.3807\times 10^{-23}\ \mathrm{J\,K^{-1}}\times 300\ \mathrm{K}\times 6.0221\times 10^{20}\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}\,J^{-1}}$$
$$= 2.494\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$$

以上によって，(7.2.11) が成立することがわかる．

(b) 回転の分配関数と状態量

2 原子分子（直線状多原子分子を含む[1)]（脚注次頁））の回転の分配関数は

(7.2.14), (7.2.5) より

$$q_{\rm rot} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp\left\{-\frac{j(j+1)\hbar^2}{2Ik_{\rm B}T}\right\} \tag{7.2.16}$$

上式の和は異なったエネルギーについての和 $\sum\limits_{i({\rm energy})}$ であるから，ε_j の縮退度 $2j+1$ を考慮している．上式で

$$\theta_{\rm rot} \equiv \frac{\hbar^2}{2Ik_{\rm B}} \tag{7.2.17}$$

とおくと

$$q_{\rm rot} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp\left\{-\frac{j(j+1)\theta_{\rm rot}}{T}\right\} \tag{7.2.18}$$

上式で $\theta_{\rm rot}$ は温度の次元をもち，回転の特性温度と呼ばれる．$\theta_{\rm rot} \ll T$ ならば，$\exp\{-j(j+1)\theta_{\rm rot}/T\}$ を j の連続関数とみなして上式の和を次のように積分で置き換えることができる．

$$q_{\rm rot} = \int_0^{\infty} (2j+1) \exp\left\{-\frac{j(j+1)\theta_{\rm rot}}{T}\right\} dj \tag{7.2.19}$$

表 7.4 にいくつかの直線状分子の回転に関する数値を示した．表で慣性モーメント I は表 7.3 の $r_{\rm e}$ を用いて求めたもので，$\text{Å}^2\,{\rm u}$ の単位で示してある．$I/\text{Å}^2\,{\rm u}$ を $I/{\rm m}^2\,{\rm kg}$ に換算するには 1.66054×10^{-47} を掛ければよい[2]（［例題 7.3］参照）．表によると $\theta_{\rm rot}$ と沸点の比 $\theta_{\rm rot}/T_{\rm bp}$ は水素分子を除き極めて小さいことがわかる．よって，水素を除き回転の分配関数は (7.2.19) で近似できる．(7.2.19) で $x = j(j+1)$ とおくと $dx = (2j+1)\,dj$ だから

$$q_{\rm rot} = \int_0^{\infty} \exp\left\{-\frac{x\theta_{\rm rot}}{T}\right\} dx = -\frac{T}{\theta_{\rm rot}}\left[\exp\left\{-\frac{x\theta_{\rm rot}}{T}\right\}\right]_0^{\infty}$$

$$= \frac{T}{\theta_{\rm rot}} = \frac{2Ik_{\rm B}T}{\hbar^2} \tag{7.2.20}$$

となる[3]．ただし，この式は核スピンを考慮すると修正される（正しい式は

---

1) 以下の回転に関する議論は直線状多原子分子においても成り立つ．

2) $1\,{\rm u} = 1.66054 \times 10^{-27}\,{\rm kg}$ (p.136)，$1\,\text{Å} = 10^{-10}\,{\rm m}$．

3) (7.2.20) を使うと $T = \theta_{\rm rot}, 2\theta_{\rm rot}, 10\theta_{\rm rot}, 100\theta_{\rm rot}$ のとき，それぞれ $q_{\rm rot} = 1, 2, 10, 100$ となるが，真の値は $q_{\rm rot} = 1.4184, 2.3703, 10.3401, 100.3340$ である．$T \geq \theta_{\rm rot}$ のとき，より

表 7.4　直線状分子の回転の性質

分子	$I/\text{Å}^2\,\text{u}$	$\theta_{\text{rot}}/\text{K}$	T_{bp}/K	$\theta_{\text{rot}}/T_{\text{bp}}$
H_2	0.2770	87.55	20.388	4.29
N_2	8.439	2.874	77.352	0.0372
O_2	11.662	2.079	90.197	0.0231
Cl_2	70.06	0.3462	239.11	0.00145
Br_2	207.9	0.1263	332.0	0.00038
I_2	451.0	0.05378	457.55	0.00012
Na_2	108.97	0.2318	—	—
HCl	1.592	15.23	188.15	0.0810
HBr	1.991	12.68	206.77	0.0613
HI	2.590	9.366	237.6	0.0394
CO	8.732	2.778	81.65	0.0340
NO	9.891	2.452	121.41	0.0202
CO_2[a]	43.06	0.5633	194.75	0.00289
C_2H_2[b]	14.26	1.701	188.45	0.00903

a) $r_e(\text{CO}) = 1.1600\ \text{Å}$.
b) $r_e(\text{CH}) = 1.060\ \text{Å}$, $r_e(\text{CC}) = 1.203\ \text{Å}$.

(7.2.31)).

[例題 7.3]　CO の回転の特性温度を求めよ．ただし，$r_e = 1.1282\ \text{Å}$ である．

[解]　$I = \mu r_e{}^2 = \dfrac{m_C m_O}{m_C + m_O} r_e{}^2 = \dfrac{12.011 \times 15.999}{12.011 + 15.999} \times (1.1282)^2\ \text{Å}^2\,\text{u} = 8.7323\ \text{Å}^2\,\text{u}$

$$\theta_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2Ik_B} = \frac{(1.0546 \times 10^{-34}\,\text{J s})^2}{2 \times 8.7323 \times 1.6605 \times 10^{-47}\,\text{m}^2\,\text{kg} \times 1.3807 \times 10^{-23}\,\text{J K}^{-1}} = 2.778\ \text{K}$$

ところで，今までは原子核の状態を考慮しなかった．§3.5 および§A.1 でふれているように，原子核はスピン角運動量をもち，その演算子を $\hat{\boldsymbol{I}}$ とすると，$\hat{\boldsymbol{I}}^2$ の固有値は $I(I+1)\hbar^2$，$\hat{I}_z$ の固有値は $m_I\hbar\ (m_I = -I, -I+1, \cdots, I)$ である．したがって，量子数 I の核の状態は m_I の相違によって，$\rho = 2I+1$ 個ある（以下では対応する波動関数を $\phi_1, \phi_2, \cdots, \phi_\rho$ とする）．例えば，$I = 1/2$

高い近似では展開式

$$q_{\text{rot}} = (T/\theta_{\text{rot}})\{1 + (1/3)(\theta_{\text{rot}}/T) + (1/15)(\theta_{\text{rot}}/T)^2 + (4/315)(\theta_{\text{rot}}/T)^3 + \cdots\}$$

が使われる．この式で $(\theta_{\text{rot}}/T)^3$ の項まで計算したとき，上の各 T に対し，q_{rot}=1.4127, 2.3698, 10.3401, 100.3340 を与える．展開式については，巻末参考書（10）参照．

の ^{1}H の原子核は 2 個のスピン状態 ($m_I = -1/2, 1/2$) を，$I = 1$ の ^{2}H の原子核は 3 個のスピン状態 ($m_I = -1, 0, 1$) をもつ．これらの状態は縮退しているので，核スピン状態まで取り込んだ 2 原子分子 AB の回転の分配関数は

$$q_{\mathrm{rot}} = \rho_{\mathrm{A}}\rho_{\mathrm{B}} \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp\left\{-\frac{j(j+1)\hbar^2}{2Ik_{\mathrm{B}}T}\right\} \qquad (7.2.21)$$

ただし，ρ_{A}，ρ_{B} はそれぞれ核 A と B のスピンによる縮退度である．ところで，上式は異核 2 原子分子ではそのまま成り立つが，等核 2 原子分子では，以下に述べるように，異なった形となる．

2 原子分子の核運動の波動関数は核スピン状態まで考慮すると，(7.2.3) に核スピン関数 ψ_{spin} を掛けて

$$\psi_{\mathrm{nucl}} = \psi_{\mathrm{spin}}\psi_{\mathrm{trans}}\psi_{\mathrm{rot}}\psi_{\mathrm{vib}} \qquad (7.2.22)$$

§3.5 (p.55) で述べたように，等核 2 原子分子では，原子核を交換したとき波動関数 ψ_{nucl} は核の質量数が偶数のときは対称，奇数のときは反対称でなければならない．さて，核の交換に対して，ψ_{trans} と基底状態の ψ_{vib} は対称である (振動準位の間隔 $\hbar\omega$ は通常 $k_{\mathrm{B}}T$ に比べて遙かに大きいので振動は基底状態にある ([例題 7.2]))[1]．よって，ψ_{nucl} の対称性は $\psi_{\mathrm{spin}}\psi_{\mathrm{rot}}$ の対称性によって決まる．ところで，ψ_{rot} は量子数 j が偶数のときは対称，奇数のときは反対称である ([例題 7.4] 参照)．一方，ψ_{spin} には核の交換に対し対称のものと反対称のものがある．いま核 A と B のスピン関数を $\phi_1(\mathrm{A}), \phi_2(\mathrm{A}), \cdots, \phi_\rho(\mathrm{A})$；$\phi_1(\mathrm{B}), \phi_2(\mathrm{B}), \cdots, \phi_\rho(\mathrm{B})$ とすると，核の交換について対称の ψ_{spin} は

$$\psi_{\mathrm{spin}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\phi_r(\mathrm{A})\phi_s(\mathrm{B}) + \phi_s(\mathrm{A})\phi_r(\mathrm{B})\} \qquad r \neq s \qquad \frac{1}{2}\rho(\rho-1)\text{ 個}$$

$$\psi_{\mathrm{spin}} = \phi_r(\mathrm{A})\phi_r(\mathrm{B}) \qquad \rho\text{ 個}$$

反対称の ψ_{spin} は

$$\psi_{\mathrm{spin}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\phi_r(\mathrm{A})\phi_s(\mathrm{B}) - \phi_s(\mathrm{A})\phi_r(\mathrm{B})\} \qquad r \neq s \qquad \frac{1}{2}\rho(\rho-1)\text{ 個}$$

---

1) 振動の波動関数は，核の交換に関し，量子数 n が偶数のときは対称，奇数のときは反対称である ((3.3.14)，(3.3.16) 参照)．よって，基底状態 ($n=0$) では対称となる．

結局，ρ^2 個のスピン関数のうち，対称のものが $(1/2)\rho(\rho+1)$ 個，反対称のものが $(1/2)\rho(\rho-1)$ 個ある．

さて，核の質量数が偶数のときは，ψ_{nucl} は対称でなければならないから，j が偶数の ψ_{rot} に対しては $(1/2)\rho(\rho+1)$ 個の対称の ψ_{spin} を，j が奇数の ψ_{rot} に対しては $(1/2)\rho(\rho-1)$ 個の反対称の ψ_{spin} を組み合わせなければならない．また，核の質量数が奇数のときは，ψ_{nucl} は反対称でなければならないから上と逆の組み合わせとなる．以上の結果，等核 2 原子分子の核状態を含む回転の分配関数は

核の質量数が偶数

$$q_{\text{rot}} = \frac{1}{2}\rho(\rho+1)\sum_{j=0,2,\cdots}^{\infty}(2j+1)\exp\left\{-\frac{j(j+1)\theta_{\text{rot}}}{T}\right\} + \frac{1}{2}\rho(\rho-1)\sum_{j=1,3,\cdots}^{\infty}(2j+1)\exp\left\{-\frac{j(j+1)\theta_{\text{rot}}}{T}\right\} \tag{7.2.23}$$

核の質量数が奇数

$$q_{\text{rot}} = \frac{1}{2}\rho(\rho-1)\sum_{j=0,2,\cdots}^{\infty}(2j+1)\exp\left\{-\frac{j(j+1)\theta_{\text{rot}}}{T}\right\} + \frac{1}{2}\rho(\rho+1)\sum_{j=1,3,\cdots}^{\infty}(2j+1)\exp\left\{-\frac{j(j+1)\theta_{\text{rot}}}{T}\right\} \tag{7.2.24}$$

上式の和において $\theta_{\text{rot}} \ll T$ のときは，和の各項がゆっくり変わるので

$$\sum_{j=0,2,\cdots}^{\infty}(2j+1)\exp\left\{-\frac{j(j+1)\theta_{\text{rot}}}{T}\right\} = \sum_{j=1,3,\cdots}^{\infty}(2j+1)\exp\left\{-\frac{j(j+1)\theta_{\text{rot}}}{T}\right\} = \frac{1}{2}\sum_{j=0}^{\infty}(2j+1)\exp\left\{-\frac{j(j+1)\theta_{\text{rot}}}{T}\right\} \tag{7.2.25}$$

上式を考慮すると，$\theta_{\text{rot}} \ll T$ のときは，(7.2.23) と (7.2.24) をまとめて

$$q_{\text{rot}} = \frac{1}{2}\rho^2\sum_{j=0}^{\infty}(2j+1)\exp\left\{-\frac{j(j+1)\theta_{\text{rot}}}{T}\right\} \tag{7.2.26}$$

この式は水素を除く等核 2 原子分子に適用される．さらに上式と (7.2.21) を

組み合わせて，水素を除く2原子分子に適用される式は次のようになる．

$$q_{\mathrm{rot}} = \frac{\rho_{\mathrm{A}}\rho_{\mathrm{B}}}{\sigma}\sum_{j=1}^{\infty}(2j+1)\exp\left\{-\frac{j(j+1)\theta_{\mathrm{rot}}}{T}\right\} \tag{7.2.27}$$

ただし，等核2原子分子では $\sigma=2$，$\rho_{\mathrm{A}}=\rho_{\mathrm{B}}=\rho$，異核2原子分子では $\sigma=1$ である．σ は**対称数** (symmetry number) と呼ばれる．

次に

$$A_{\mathrm{rot}} = -Nk_{\mathrm{B}}T\ln q_{\mathrm{rot}}$$
$$= -Nk_{\mathrm{B}}T\ln\rho_{\mathrm{A}}\rho_{\mathrm{B}} - Nk_{\mathrm{B}}T\ln\left[\frac{1}{\sigma}\sum_{j=1}^{\infty}(2j+1)\exp\left\{-\frac{j(j+1)\theta_{\mathrm{rot}}}{T}\right\}\right] \tag{7.2.28}$$

$$S_{\mathrm{rot}} = -\left(\frac{\partial A_{\mathrm{rot}}}{\partial T}\right)_{V,N}$$
$$= Nk_{\mathrm{B}}\ln\rho_{\mathrm{A}}\rho_{\mathrm{B}} + \frac{\partial}{\partial T}\left(Nk_{\mathrm{B}}T\ln\left[\frac{1}{\sigma}\sum_{j=1}^{\infty}(2j+1)\exp\left\{-\frac{j(j+1)\theta_{\mathrm{rot}}}{T}\right\}\right]\right)_{V,N}$$

(7.2.29)[1)]

である．§6.5 (p.129) で述べたように，0 K の S は最低エネルギーの縮退度を Γ_0 として，$S_0=k_{\mathrm{B}}\ln\Gamma_0$ である．分子 N 個では，核状態による縮退度は $\Gamma_0=(\rho_{\mathrm{A}}\rho_{\mathrm{B}})^N$ であるから，$S_0=Nk_{\mathrm{B}}\ln\rho_{\mathrm{A}}\rho_{\mathrm{B}}$ となる．よって，エントロピーの基準を 0 K にする ($S_0=0$ とすると) と，(7.2.28)，(7.2.29) の右辺の第1項を省くことができる．これは (7.2.27) から $\rho_{\mathrm{A}}\rho_{\mathrm{B}}$ を省いた式

$$q_{\mathrm{rot}} = \frac{1}{\sigma}\sum_{j=1}^{\infty}(2j+1)\exp\left\{-\frac{j(j+1)\theta_{\mathrm{rot}}}{T}\right\} \tag{7.2.30}$$

を用いることを意味する[2)]．以後はこの式を使って議論を進める．$\theta_{\mathrm{rot}} \ll T$ の条件下で，上式を積分で置き換えると，(7.2.20) から

$$q_{\mathrm{rot}} = \frac{T}{\sigma\theta_{\mathrm{rot}}} = \frac{2Ik_{\mathrm{B}}T}{\sigma\hbar^2} \tag{7.2.31}$$

なお，(7.2.30)，(7.2.31) は，通常の温度では水素分子に使えない．水素分

1) $S_{\mathrm{rot}}=-(\partial A_{\mathrm{rot}}/\partial T)_{V,N}$ とすべきであるが，A_{rot} が V に依存しないので，添字 V が省いてある．

2) $A=E-TS$，$G=E-TS+PV$ についても，(7.2.30) を使ってよい．

子については次節で詳しく論じる．

以上，回転の分配関数 $q_{\rm rot}$ について，いろいろな式を挙げたが，核スピンまで考慮した正確な式は，異核2原子分子については (7.2.21)，等核2原子分子については (7.2.23) と (7.2.24) である．なお，$\theta_{\rm rot} \ll T$ のときは，すべての2原子分子について (7.2.31) を使って差し支えない．

[例題 7.4]　2原子分子の回転の波動関数は，原子核の交換に関して，量子数 j が偶数のときは対称，奇数のときは反対称であることを示せ．

[解]　回転の波動関数は (7.2.5) と (A.1.6) より

$$\psi_{jm}(\theta,\varphi) = Y_{jm}(\theta,\varphi) \propto P_j^{|m|}(\cos\theta)\, e^{im\varphi} \tag{7.2.32}$$

ただし，(A.1.7)，(A.1.8) より

$$P_j^{|m|}(\cos\theta) \propto \sin^{|m|}\theta \frac{d^{j+|m|}(\cos^2\theta - 1)^j}{(d\cos\theta)^{j+|m|}} \tag{7.2.33}$$

さて，核を交換すると，上式で $\theta \to \pi - \theta$，$\varphi \to \varphi + \pi$ となる．まず，$e^{im(\varphi+\pi)} = e^{im\varphi} \times e^{im\pi}$ であるから，$\varphi \to \varphi + \pi$ で，$|m|$ が偶数のときは Ψ_{jm} は不変，$|m|$ が奇数のときは Ψ_{jm} は符号を変える．次に $P_j^{|m|}(\cos\theta)$ は $\sin^{|m|}\theta$ の項と $(\cos^2\theta - 1)^j$ を $j + |m|$ 回 $\cos\theta$ で微分した項の積であるが，前者の $\sin^{|m|}\theta$ は $\theta \to \pi - \theta$ の変換に対し不変，後者は $j + |m|$ が偶数のときは不変，奇数のときは符号を変える（$\because$ $(\cos^2\theta - 1)^j$ は $\cos\theta$ の偶数次の多項式である．これを $\cos\theta$ で奇（偶）数回微分すると $\cos\theta$ の奇（偶）数次の多項式が得られる．また $\cos(\pi - \theta) = -\cos\theta$）．以上，$\varphi$ と θ の変換を同時に行うと，核の交換 $(\theta \to \pi - \theta,\ \varphi \to \varphi + \pi)$ に対して，$\psi_{jm}(\theta,\varphi)$ は j が偶数なら不変（対称），奇数なら符号を変える（反対称）．

次に回転の分配関数を古典論を用いて求めておこう．(6.3.11) の $h(p_i, q_i)$ に (7.2.2) の右辺を代入すると

$$q_{\rm nucl} = q_{\rm trans} q_{\rm rot} q_{\rm vib} \tag{7.2.34}$$

$$q_{\rm trans} = \frac{1}{h^3}\int \exp\left(-\frac{p_X{}^2 + p_Y{}^2 + p_Z{}^2}{2Mk_{\rm B}T}\right) dXdYdZdp_Xdp_Ydp_Z \tag{7.2.35}$$

$$q_{\rm rot} = \frac{1}{h^2}\int \exp\left\{-\frac{1}{2Ik_{\rm B}T}\left(p_\theta{}^2 + \frac{1}{\sin^2\theta}p_\varphi{}^2\right)\right\} d\theta d\phi dp_\theta dp_\varphi \tag{7.2.36}$$

$$q_{\rm vib} = \frac{1}{h}\int \exp\left\{-\frac{1}{2\mu k_{\rm B}T}(p_x{}^2 + \mu^2\omega_{\rm e}{}^2x^2)\right\} dxdp_x \tag{7.2.37}$$

ただし (7.2.8) と (7.2.10) を用いて，(7.2.2) の $p_r{}^2/(2\mu)+V_0(r)$ を変形した．$q_{\rm trans}$ の計算はすでに §5.2 で行い，量子論と同じ結論を得ている ((5.2.64) 参照)．$q_{\rm vib}$ の計算は後に行う (p.155)．(7.2.36) の $q_{\rm rot}$ は異核2原子分子ではそのまま成り立つ．積分範囲を示すと

$$q_{\rm rot}=\frac{1}{h^2}\int_0^{2\pi}d\varphi\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{p_\theta{}^2}{2Ik_{\rm B}T}\right)dp_\theta$$
$$\times\int_0^{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left\{-\frac{1}{2Ik_{\rm B}T}\left(\frac{1}{\sin^2\theta}\,p_\varphi{}^2\right)\right\}d\theta dp_\varphi \qquad (7.2.38)$$

となる．しかし，等核2原子分子では，空間配向が $0\leq\theta\leq\pi/2$ の場合と $\pi/2\leq\theta\leq\pi$ の場合とは区別がつかない．区別がつく配向だけを考慮するのが一般原則であるから，θ を $0\leq\theta\leq\pi/2$ の範囲に制限するか，上式を2で割らなければならない．後者をとると

$$q_{\rm rot}=\frac{1}{\sigma h^2}\int_0^{2\pi}d\varphi\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{p_\theta{}^2}{2Ik_{\rm B}T}\right)dp_\theta$$
$$\times\int_0^{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left\{-\frac{1}{2Ik_{\rm B}T}\left(\frac{1}{\sin^2\theta}\,p_\varphi{}^2\right)\right\}d\theta dp_\varphi \qquad (7.2.39)$$

となる．ただし，σ は区別できない配向の数で，前述の対称数に相当し，その値は等核2原子分子では2，異核2原子分子では1である．公式 (A.2.4) を用いて，上式の積分を計算すると

$$q_{\rm rot}=\frac{2\pi}{\sigma h^2}\sqrt{2\pi Ik_{\rm B}T}\sqrt{2\pi Ik_{\rm B}T}\int_0^{\pi}\sin\theta\,d\theta$$
$$=\frac{2Ik_{\rm B}T}{\sigma\hbar^2}=\frac{T}{\sigma\theta_{\rm rot}} \qquad (7.2.40)$$

この式は量子論の $\theta_{\rm rot}\ll T$ のときの式 (7.2.31) と一致する．並進の場合と同じように，$\theta_{\rm rot}\ll T$ のとき，回転準位の間隔が $k_{\rm B}T$ に比べて極めて小さくなるため，エネルギーが連続的と考えてよいからである．

上の q を用いて，状態量の回転による部分を求めると

$$E_{\rm rot}=Nk_{\rm B}T^2\frac{\partial\ln q_{\rm rot}}{\partial T}=Nk_{\rm B}T \qquad (7.2.41)$$

$$C_{V,\rm rot}=\frac{\partial E_{\rm rot}}{\partial T}=Nk_{\rm B} \qquad (7.2.42)$$

$$A_{\mathrm{rot}} = -Nk_{\mathrm{B}}T\ln q_{\mathrm{rot}} = -Nk_{\mathrm{B}}T\ln\left(\frac{T}{\sigma\theta_{\mathrm{rot}}}\right) \tag{7.2.43}$$

$$S_{\mathrm{rot}} = -\frac{\partial A_{\mathrm{rot}}}{\partial T} = Nk_{\mathrm{B}}\left\{\ln\left(\frac{T}{\sigma\theta_{\mathrm{rot}}}\right)+1\right\} \tag{7.2.44}$$

(7.2.41)，(7.2.42) から，分子1個当たりの寄与はエネルギーに対しては $k_{\mathrm{B}}T$，定積熱容量に対しては k_{B} である．2原子分子（直線状分子を含む）では，回転の自由度は2であるから，並進の場合（§4.5，p.87）と同様に，分子の1自由度当たり (1/2) $k_{\mathrm{B}}T$ のエネルギーが分配されていることになる．これを**エネルギー等分配則** (equipartition law of energy) という．次の例題でこの法則が一般的に示される．

[例題 7.5]　古典統計力学では，H に含まれる cp_i^2 の項 (p_i は運動量，c は p_i に依存しない係数) ごとに，分子1個当たりの寄与がエネルギーに対しては $k_{\mathrm{B}}T/2$，定積熱容量に対しては $k_{\mathrm{B}}/2$ であることを示せ．ただし，分子間の相互作用は無視できるものとする．

[解]　cp_i^2 項の q，E および C_V への寄与は以下の通りである．

$$q(cp_i^2) = \int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{cp_i^2}{k_{\mathrm{B}}T}\right)dp_i = \sqrt{\frac{\pi k_{\mathrm{B}}T}{c}} \tag{7.2.45}$$

$$E(cp_i^2) = Nk_{\mathrm{B}}T^2\left(\frac{\partial \ln q(cp_i^2)}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{Nk_{\mathrm{B}}T}{2} \tag{7.2.46}$$

$$C_V(cp_i^2) = \left(\frac{\partial E(cp_i^2)}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{Nk_{\mathrm{B}}}{2} \tag{7.2.47}$$

(7.2.35)，(7.2.36) より，p_i^2 の項は並進では p_X^2，p_Y^2，p_Z^2 の三つ，回転では p_θ^2，p_φ^2 の二つがあり，それぞれが等分配則に寄与する．振動の場合は，(7.2.37) より，p_x^2 の他に x^2 の項も等分配則に寄与するから，古典論では1自由度当たり $k_{\mathrm{B}}T$ のエネルギーが分配されるはずであるが，振動では古典統計そのものが成立しない (p. 156)．

(c) 回転の分配関数と熱容量（水素分子）

前節で述べたように，水素分子では通常の温度では $\theta_{\mathrm{rot}} \ll T$ が成立しないので，回転の分配関数を計算する際，(7.2.31) は使えない．(7.2.23) または (7.2.24) を直接適用しなければならない．通常の軽水素原子 $^1_1$H の質量数は1

で，$I = 1/2$ であるから，(7.2.24) に $\rho = 2$ を代入して，H_2 の回転の分配関数は，

$$q_{\mathrm{rot}} = \sum_{j=0,2,\cdots}^{\infty} (2j+1) \exp\left\{-\frac{j(j+1)\theta_{\mathrm{rot}}}{T}\right\}$$
$$+ 3 \sum_{j=1,3,\cdots}^{\infty} (2j+1) \exp\left\{-\frac{j(j+1)\theta_{\mathrm{rot}}}{T}\right\} \qquad (7.2.48)$$

となる．なお，上式で核スピン関数が反対称のもの（j が偶数のもの）を**パラ水素**（para hydrogen），対称のもの（j が奇数のもの）を**オルト水素**（ortho hydrogen）と名付けている．

上の q_{rot} から $E_{\mathrm{rot}} = Nk_{\mathrm{B}}T^2(\partial q_{\mathrm{rot}}/\partial T)$，$C_{V,\mathrm{rot}}\,(= \partial E_{\mathrm{rot}}/\partial T)$ を数値計算で求めると，**図 7.3** の曲線 1 のような温度変化を示す．これに対し，実験値は図の • のようになり，理論値と実験値が全く異なっていることがわかる．この原因はパラ水素 ($p\text{-}H_2$) とオルト水素 ($o\text{-}H_2$) の比率の温度変化が (7.2.48) で指定される平衡比

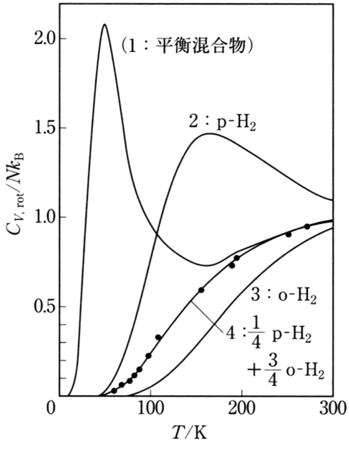


図 7.3 水素分子の回転熱容量の温度変化．●は実測値．

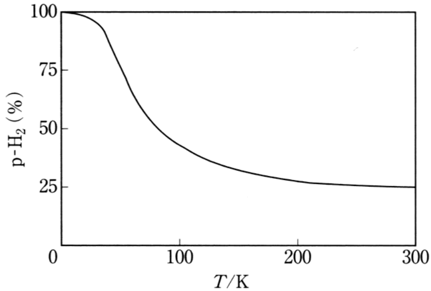


図 7.4 パラ水素の比率の温度変化

$$\frac{\text{p-H}_2}{\text{o-H}_2} = \frac{\sum_{j=0,2,\cdots}^{\infty}(2j+1)\exp\{-j(j+1)\theta_{\text{rot}}/T\}}{3\sum_{j=1,3,\cdots}^{\infty}(2j+1)\exp\{-j(j+1)\theta_{\text{rot}}/T\}} \tag{7.2.49}$$

によって決まるのではなくて，1：3 の一定値（$T \gg \theta_{\text{rot}}$ の値）を保つためである．**図 7.4** に (7.2.49) から求めたパラ水素の比率 (%) の温度変化を示す．パラ水素とオルト水素の平衡比は，$T \to 0$ では 1：0（$j=0$ の存在確率が 1 になるため），$T \gg \theta_{\text{rot}}$ では 1：3 となる（(7.2.25) が成り立つため）．このような平衡比が実験的に成立しない理由は，触媒（活性炭など）がないときは p-H_2 と o-H_2 の間の転換速度が極めて遅いので，高温で水素分子が原子から生成したときの平衡比 (3：1) が低温まで維持されるためである．実際，(7.2.48) の第 1 項と第 2 項から計算した定積熱容量 $C_{V,\text{rot}}$(p-H_2)（図 7.3 の曲線 2）と $C_{V,\text{rot}}$(o-H_2)（図 7.3 の曲線 3）を用いて

$$(1/4)\,C_{V,\text{rot}}(\text{p-H}_2) + (3/4)\,C_{V,\text{rot}}(\text{o-H}_2) \tag{7.2.50}$$

を求めると，その温度依存性は曲線 4 のようになり，実験結果を再現するのである[1)]．

重水素分子 D_2 の場合には，D の質量数が 2，$I=1$ であるから，回転の分配関数は (7.2.23) に $\rho=3$ を代入して

1) (7.2.48) から得られる $C_{V,\text{rot}}$ は (7.2.50) と異なることに注意（E_{rot} の計算の際，q_{rot} ではなくて，$\ln q_{\text{rot}}$ が使われるため）．

$$q_{\rm rot} = 6\sum_{j=0,2,\cdots}^{\infty}(2j+1)\exp\left\{-\frac{j(j+1)\theta_{\rm rot}}{T}\right\}$$

$$+\,3\sum_{j=1,3,\cdots}^{\infty}(2j+1)\exp\left\{-\frac{j(j+1)\theta_{\rm rot}}{T}\right\} \qquad (7.2.51)$$

この場合も核スピン関数が反対称のもの（j が奇数のもの）を p-D_2，対称のもの（j が偶数のもの）を o-D_2 という．上式から，高温における o-D_2 と p-D_2 の平衡比は 6：3＝2：1 となる．よって，回転の定積熱容量の温度変化は

$$(1/3)\,C_{V,\rm rot}(\text{p-D}_2) + (2/3)\,C_{V,\rm rot}(\text{o-D}_2) \qquad (7.2.52)$$

で与えられる．

最後に HD は異核 2 原子分子であるからオルトとパラの区別はない．よって，(7.2.21)（または (7.2.30)[1]）の $q_{\rm rot}$ を用いて定積熱容量を数値計算できる．

(d) 振動の分配関数と状態量

2 原子分子の振動の分配関数は (7.2.14) と (7.2.9) より

$$q_{\rm vib} = \sum_{n=0}^{\infty}\exp\left\{-\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\hbar\omega_{\rm e}}{k_{\rm B}T}\right\} = \sum_{n=0}^{\infty}\exp\left\{-\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\theta_{\rm vib}}{T}\right\}$$

$$\theta_{\rm vib} \equiv \frac{\hbar\omega_{\rm e}}{k_{\rm B}} \qquad (7.2.53)$$

ただし，$\theta_{\rm vib}$ は振動の特性温度である．表 7.3 に 2 原子分子の $\theta_{\rm vib}$ の値を示した（[例題 7.6] 参照）．これらの値はほとんどが常温の値に比べてかなり大きいので，並進や回転の場合のように，上式の和を積分で置き換えることはできない．幸い，この和は初項が $\exp(-\theta_{\rm vib}/(2T))$，項比が $\exp(-\theta_{\rm vib}/T)\,(<1)$ の無限級数であるから，次のように簡単に計算できる．

$$q_{\rm vib} = \frac{\exp(-\theta_{\rm vib}/(2T))}{1-\exp(-\theta_{\rm vib}/T)} \qquad (7.2.54)$$

この $q_{\rm vib}$ から $E_{\rm vib}$ を求めると

$$E_{\rm vib} = Nk_{\rm B}T^2\frac{\partial \ln q_{\rm vib}}{\partial T} = Nk_{\rm B}T^2\frac{\partial}{\partial T}\left[-\frac{\theta_{\rm vib}}{2T} - \ln\left\{1-\exp\left(-\frac{\theta_{\rm vib}}{T}\right)\right\}\right]$$

---

1) $E_{\rm rot} = Nk_{\rm B}T^2\,\partial \ln q_{\rm rot}/\partial T$ であるから，係数 $\rho_{\rm A}\rho_{\rm B}$ はあってもなくても同じである．

$$= Nk_BT^2\left\{\frac{\theta_{vib}}{2T^2} + \frac{(\theta_{vib}/T^2)\exp(-\theta_{vib}/T)}{1-\exp(-\theta_{vib}/T)}\right\}$$

$$\therefore\ E_{vib} = Nk_B\theta_{vib}\left\{\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\theta_{vib}/T)-1}\right\}$$

$$= \frac{N\hbar\omega_e}{2} + \frac{N\hbar\omega_e}{\exp\{\hbar\omega_e/(k_BT)\}-1} \qquad (7.2.55)$$

上式の第 1 項は 0 点エネルギーである．

$$C_{V,vib} = \frac{\partial E_{vib}}{\partial T} = Nk_B\theta_{vib}\frac{\partial}{\partial T}\left\{\frac{1}{\exp(\theta_{vib}/T)-1}\right\}$$

$$\therefore\ C_{V,vib} = Nk_B\left(\frac{\theta_{vib}}{T}\right)^2\frac{\exp(\theta_{vib}/T)}{\{\exp(\theta_{vib}/T)-1\}^2}$$

$$= Nk_B\left(\frac{\hbar\omega_e}{k_BT}\right)^2\frac{\exp\{\hbar\omega_e/(k_BT)\}}{[\exp\{\hbar\omega_e/(k_BT)\}-1]^2} \qquad (7.2.56)$$

(7.2.55)，(7.2.56) は N 個の調和振動子より成る固体の式 (4.4.6)，(4.4.7) と一致する．したがって，$C_{V,vib}$ の温度依存性も図 4.7 で示される（ただし，横軸の T/Θ_E を T/θ_{vib} に変更）．

次に

$$A_{vib} = -Nk_BT\ln q_{vib}$$

$$= Nk_BT\left[\frac{\theta_{vib}}{2T} + \ln\left\{1-\exp\left(-\frac{\theta_{vib}}{T}\right)\right\}\right] \qquad (7.2.57)$$

$$S_{vib} = -\frac{\partial A_{vib}}{\partial T} = -Nk_B\left[\frac{\theta_{vib}}{2T} + \ln\left\{1-\exp\left(-\frac{\theta_{vib}}{T}\right)\right\}\right]$$

$$-Nk_BT\left[-\frac{\theta_{vib}}{2T^2} - \frac{(\theta_{vib}/T^2)\exp(-\theta_{vib}/T)}{1-\exp(-\theta_{vib}/T)}\right]$$

$$\therefore\ S_{vib} = Nk_B\left[\frac{(\theta_{vib}/T)\exp(-\theta_{vib}/T)}{1-\exp(-\theta_{vib}/T)} - \ln\{1-\exp(-\theta_{vib}/T)\}\right]$$

$$= Nk_B\left[\frac{(\theta_{vib}/T)}{\exp(\theta_{vib}/T)-1} - \ln\{1-\exp(-\theta_{vib}/T)\}\right] \qquad (7.2.58)$$

最後に，古典統計力学では，(7.2.37) より

$$q_{vib} = \frac{1}{h}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{1}{2\mu k_BT}p_x^2\right)dp_x\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{\mu^2\omega_e^2}{2\mu k_BT}x^2\right)dx$$

$$= \frac{1}{h}\sqrt{2\pi\mu k_{\rm B}T}\,\frac{\sqrt{2\pi\mu k_{\rm B}T}}{\mu\omega_{\rm e}}$$

$$\therefore\ q_{\rm vib} = \frac{k_{\rm B}T}{\hbar\omega_{\rm e}} = \frac{T}{\theta_{\rm vib}} \tag{7.2.59}$$

これは量子論の結果 (7.2.54) と異なる．振動レベルの間隔 $\Delta E = \hbar\omega_{\rm e}$ が $k_{\rm B}T$ に比べて無視できないので，古典論が使えないのである．$\hbar\omega_{\rm e} \ll k_{\rm B}T$ ($\theta_{\rm vib} \ll T$) のときは，(7.2.54) は (7.2.59) を与える．また，このときは，(7.2.53) の和を積分に置き換えることができて，古典論と量子論の結果は一致する (問題 7.4 参照)．なお，[例題 7.5] で述べたように，振動には古典論が当てはまらないので，エネルギー等分配則は適用できない．

表 7.5　分子振動の定積熱容量への寄与 (25 ℃)

分子	$C_{V,\rm vib}/(Nk_{\rm B})$
H_2	2.7×10^{-7}
N_2	0.0015
O_2	0.0284
Cl_2	0.563
Br_2	0.818
I_2	0.915
Na_2	0.952
HCl	0.0001
HBr	0.0005
HI	0.0018
CO	0.0031

表 7.5 に，表 7.4 で示した分子について，(7.2.56) より求めた 25 ℃ における分子振動の定積熱容量への寄与を $C_{V,\rm vib}/(Nk_{\rm B})$ で示す ([例題 7.6] 参照)．エネルギー等分配則によって，対応する並進の値は $C_{V,\rm trans}/(Nk_{\rm B}) = 3/2$，回転の値は $C_{V,\rm rot}/(Nk_{\rm B}) = 2/2$ で，両者合わせ 2.5 である．表からハロゲン分子と Na_2 を除いて，分子振動は常温の熱容量にほとんど寄与しないことがわかる．

[例題 7.6]　Cl_2 の分子振動の波数は $\tilde{\nu}_{\rm e} = 559.7\,{\rm cm}^{-1}$ である．振動の特性温度と 25 ℃ における定積熱容量への寄与を計算せよ．

[**解**]
$$\theta_{\mathrm{vib}} = \frac{\hbar\omega_{\mathrm{e}}}{k_{\mathrm{B}}} = \frac{559.7 \times 1.9864 \times 10^{-23}\,\mathrm{J}}{1.3807 \times 10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}}} = 805.2\,\mathrm{K}$$

である（p.142 脚注 1）参照）．$x \equiv \theta_{\mathrm{vib}}/T = 805.2\,\mathrm{K}/298.15\,\mathrm{K} = 2.701$ を（7.2.56）に代入して計算すると

$$\frac{C_{V,\mathrm{vib}}}{Nk_{\mathrm{B}}} = x^2 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} = 0.563$$

(e) エントロピー

2原子分子のエントロピーは，θ_{rot} が大きい H_2 や電子励起状態の寄与が無視できない NO などの分子を除き，上に示した並進，回転，振動，電子状態の各成分の式を用いて計算できる（(7.1.30)，(7.2.44)，(7.2.58)，(7.2.15) 参照）．25 °C における標準エントロピーの計算結果を熱力学のデータと比較して**表 7.6** に示す．熱容量の場合と同様に，分子振動がある程度エントロピーに寄与するのはハロゲン分子だけである．なお，O_2 と NO の基底状態はそれぞれ 3 重項と 2 重項で $S_{\mathrm{elec}} = Nk_{\mathrm{B}} \ln 3$ および $Nk_{\mathrm{B}} \ln 2$，他の分子の基底状態は 1 重項で $S_{\mathrm{elec}} = 0$ である．NO の場合を除いて計算値と熱力学データの一致

表 7.6　2原子分子の標準エントロピー（25 °C）

分子	$S^{\ominus}_{\mathrm{trans}}$ /J mol^{-1} K^{-1}	$S^{\ominus}_{\mathrm{rot}}$ /J mol^{-1} K^{-1}	$S^{\ominus}_{\mathrm{vib}}$ /J mol^{-1} K^{-1}	$S^{\ominus}_{\mathrm{elec}}$ /J mol^{-1} K^{-1}	$S^{\ominus}_{\mathrm{calc}}$ /J mol^{-1} K^{-1}	$S^{\ominus}_{\mathrm{therm}}$ [a)] /J mol^{-1} K^{-1}
H_2	117.60	12.74	1.18×10^{-7}	0.00	130.34	130.680
N_2	150.42	41.15	0.001	0.00	191.57	191.609
O_2	152.08	43.84	0.035	9.13	205.09	205.152
Cl_2	162.00	58.74	2.19	0.00	222.93	223.081
Br_2(g)	172.14	67.13	5.37	0.00	244.64	245.468
I_2(g)	177.91	74.23	8.39	0.00	260.53	260.687
Na_2	156.60	62.08	10.74	0.00	229.41	230.2
HCl	154.04	33.04	6.92×10^{-5}	0.00	187.08	186.902
HBr	163.64	34.57	0.0003	0.00	198.21	198.700
HI	169.36	37.09	0.001	0.00	206.45	206.590
CO	150.42	47.19	0.003	0.00	197.61	197.660
NO	151.28	48.23	0.009	5.76	205.28	210.8

a）D. R. Lide ed.：CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th ed., Tayler and Francis (2009–2010).

は極めてよい．よって，理想気体と剛体回転子のモデルが妥当であることがわかる．H_2 の場合も，25 ℃ では $\theta_{rot}/T = 0.294$ であるから，このモデルがほぼ当てはまるのである．NO では電子励起状態が分配関数に寄与するため，この節で述べた方法では正しい計算値が得られない．

［例題 7.7］ O_2 の標準エントロピーを計算せよ．ただし，$\theta_{rot} = 2.079\,K$，$\theta_{vib} = 2274\,K$ である．

［解］ (7.1.30) から

$$S^{\ominus}_{trans}(298.15\,K, 1\,bar, N_A) = 8.31447\,\{(5/2)\ln 298.15 + (3/2)\ln 15.9994 \times 2) - \ln 1 - 1.1517\}\,J\,mol^{-1}\,K^{-1} = 152.08\,J\,mol^{-1}\,K^{-1}$$

(7.2.44) に $T = 298.15\,K$，$\sigma = 2$，$\theta_{rot} = 2.079\,K$ を入れて

$$S^{\ominus}_{rot} = 8.31447\,[\ln\{298.15/(2 \times 2.079)\} + 1]\,J\,mol^{-1}\,K^{-1} = 43.84\,J\,mol^{-1}\,K^{-1}$$

(7.2.58) に $\theta_{vib}/T = 2274/298.15 = 7.627$ を代入して

$$S^{\ominus}_{vib} = 8.31447\,\{7.627/(e^{7.627} - 1) - \ln(1 - e^{-7.627})\}\,J\,mol^{-1}\,K^{-1} = 0.035\,J\,mol^{-1}\,K^{-1}$$

(7.2.15) に $g_{0(elec)} = 3$ を代入して

$$S^{\ominus}_{elec} = 8.31447 \ln 3\,J\,mol^{-1}\,K^{-1} = 9.13\,J\,mol^{-1}\,K^{-1}$$

$$\therefore\ S^{\ominus} = S^{\ominus}_{trans} + S^{\ominus}_{rot} + S^{\ominus}_{vib} + S^{\ominus}_{elec} = 205.09\,J\,mol^{-1}\,K^{-1}$$

§7.3　多原子分子

(a) 分配関数の分離

原子数が 3 以上の多原子分子では二つ以上のタイプの分子振動が現れる．N 原子分子の場合，非直線状分子では，運動の自由度 $3N$ から，並進運動の自由

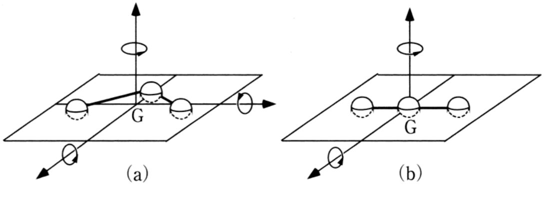


図 7.5　分子の回転運動の軸．(a) 非直線状分子 (3 本)，(b) 直線状分子 (2 本)．回転の自由度は軸の数と等しい．

度 3，回転運動の自由度 3 (**図 7.5 (a)**) を差し引くと振動の自由度は $3N-6$ となる．直線状分子では回転運動の自由度が 2 (**図 7.5 (b)**) となるので，振動の自由度は $3N-5$ である．原子核の直交座標を $X_1, X_2, \cdots, X_{3N}$ として得られる多原子分子の基底状態のエネルギーを $V_0(X_1, X_2, \cdots, X_{3N})$ とすると，V_0 の極小点から原子核の平衡位置 $X_{1e}, X_{2e}, \cdots, X_{3Ne}$ (分子の形) が決まる．$\xi_k = X_k - X_{ke}$ $(k=1,2,\cdots,3N)$ として，V_0 を平衡位置の近傍で展開すると，(7.2.6) に対応して

$$V_0(X_1, X_2, \cdots, X_{3N}) = -D_e + \sum_{k=1}^{3N}\left(\frac{\partial V_0}{\partial X_k}\right)_e \xi_k + \frac{1}{2}\sum_{k,l=1}^{3N}\left(\frac{\partial^2 V_0}{\partial X_k \partial X_l}\right)_e \xi_k \xi_l + \cdots \tag{7.3.1}$$

ただし，D_e は V_0 の極小点と各原子が無限遠に離れて静止している状態 (電子状態のエネルギーの原点) とのエネルギー差である．通常の分子では，電子状態の分配関数として，基底状態だけを考慮すればよい[1)]．したがって，(7.2.1) の 2 原子分子の場合と同様に

$$q_{elec} = g_{0(elec)} \exp\left(\frac{D_e}{k_B T}\right) \tag{7.3.2}$$

振動エネルギーの 0 点をポテンシャルの底に選ぶと，振動エネルギーの考察においては，$-D_e = 0$ とできる．また $(\partial V_0/\partial X_k)_e = 0$ であるから，ξ_k $(k=1, 2, \cdots, 3N)$ が小さいときは，(7.2.7) に対応して

$$V_0 \cong \frac{1}{2}\sum_{k,l=1}^{3N}\left(\frac{\partial^2 V_0}{\partial X_k \partial X_l}\right)_e \xi_k \xi_l \tag{7.3.3}$$

一方，核の運動エネルギーは

$$K = \sum_{k=1}^{3N} \frac{m_k}{2} \dot{\xi}_k{}^2 \tag{7.3.4}$$

ただし，$m_1 = m_2 = m_3 = M_1$，$m_4 = m_5 = m_6 = M_2, \cdots$ とした．ここで

$$q_k = m_k{}^{1/2} \xi_k \tag{7.3.5}$$

とおくと

1) ClO_2 など少数の分子や遊離基などでは，低い電子励起状態が存在するので，この近似では不十分である．

$$K=\frac{1}{2}\sum_{k=1}^{3N}\dot{q}_k^{\,2}\qquad V_0\cong\frac{1}{2}\sum_{k,l=1}^{3N}K_{\mathrm{e}\,kl}q_kq_l \tag{7.3.6}$$

と書ける．ただし，$K_{\mathrm{e}\,kl}$ は次式で与えられる．

$$K_{\mathrm{e}\,kl}\equiv\frac{1}{(m_km_l)^{1/2}}\left(\frac{\partial^2V_0}{\partial X_k\partial X_l}\right)_{\mathrm{e}}=\left(\frac{\partial^2V_0}{\partial q_k\partial q_l}\right)_{\mathrm{e}} \tag{7.3.7}$$

さて，1 次変換

$$Q_k=\sum_{l=1}^{3N}c_{lk}q_l\qquad k=1,2,\cdots,3N \tag{7.3.8}$$

によって，$q_1, q_2, \cdots, q_{3N}$ から新しい座標 $Q_1, Q_2, \cdots, Q_{3N}$ に移る．このとき係数 c_{lk} を適当に選ぶと，(7.3.6) の K と V_0 は

$$K=\frac{1}{2}\sum_{k=1}^{3N}\dot{Q}_k^{\,2}\qquad V_0=\frac{1}{2}\sum_{k=1}^{3N}\kappa_{\mathrm{e}\,k}Q_k^{\,2} \tag{7.3.9}$$

となることが示される．ただし，$\kappa_{\mathrm{e}\,k}$ のうち，非直線状分子では 6 個が，直線状分子では 5 個が 0 である[1]．Q_k に対応する運動量は $P_k=\partial L/\partial\dot{Q}_k=\partial K/\partial\dot{Q}_k=\dot{Q}_k$ であるから ((2.1.15) 参照)，非直線状分子では，基底状態において，電子状態を除いた部分の全エネルギーは

$$\begin{aligned}H_{\mathrm{nucl}}&=K+V_0=\frac{1}{2}\sum_{k=1}^{3N}(P_k^{\,2}+\kappa_{\mathrm{e}k}Q_k^{\,2})\\&=\frac{1}{2}\sum_{k=1}^{3N-6}(P_k^{\,2}+\kappa_{\mathrm{e}k}Q_k^{\,2})+\frac{1}{2}\sum_{k=3N-5}^{3N}P_k^{\,2}\end{aligned} \tag{7.3.10}$$

と書ける．直線状分子では最右辺の第 1 項は $3N-5$ 個の，第 2 項は 5 個の項の和となる．以後，直線状分子では $3N-6$ を $3N-5$ に読み替えるものとする．上式の第 1 項が調和振動子に ((7.2.8) 参照)，第 2 項が並進と回転に対応することは容易にわかる．このようにして，H_{nucl} が $3N$ 個の独立の項の和で表現されるから，対応する $\hat{H}_{\mathrm{nucl}}$ の固有関数と固有値は

$$\psi_{\mathrm{nucl}}=\psi_{\mathrm{trans}}\psi_{\mathrm{rot}}\psi_{\mathrm{vib}}\qquad\psi_{\mathrm{vib}}=\psi_{\mathrm{vib1}}(Q_1)\psi_{\mathrm{vib2}}(Q_2)\cdots\psi_{\mathrm{vib}3N-6}(Q_{3N-6}) \tag{7.3.11}$$

$$\varepsilon_{\mathrm{nucl}}=\varepsilon_{\mathrm{trans}}+\varepsilon_{\mathrm{rot}}+\varepsilon_{\mathrm{vib}}\qquad\varepsilon_{\mathrm{vib}}=\sum_{k=1}^{3N-6}\varepsilon_{\mathrm{vib}\,k} \tag{7.3.12}$$

---

1) 巻末参考書 (23) 参照．

$$\varepsilon_{\mathrm{vib}\,k} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_{\mathrm{e}\,k} \qquad \omega_{\mathrm{e}\,k} = \sqrt{\kappa_{\mathrm{e}\,k}} \qquad (7.3.13)^{1)}$$

となる．上式で $Q_1, Q_2, \cdots, Q_{3N-6}$ を**基準座標**（normal coordinate），基準座標に基づく分子振動を**基準振動**（normal vibration）という．水と二酸化炭素の基準振動を**図 7.6** に示す．分子の重心の並進運動は分離されているので，基準振動による原子核の変位に伴って，重心は動かないことに注意されたい．

(7.3.12) に電子状態のエネルギーを加えると

$$\varepsilon_{\mathrm{tot}} = \varepsilon_{\mathrm{trans}} + \varepsilon_{\mathrm{rot}} + \varepsilon_{\mathrm{vib}} + \varepsilon_{\mathrm{elec}} \qquad (7.3.14)$$

となるので，全分配関数は

$$q = q_{\mathrm{trans}} q_{\mathrm{rot}} q_{\mathrm{vib}} q_{\mathrm{elec}} \qquad (7.3.15)$$

となる（乗法法則）．ただし

$$q_{\mathrm{vib}} = \prod_{k=1}^{3N-6} q_{\mathrm{vib}\,k} \qquad (7.3.16)$$

熱力学の状態量を求めるには，2 原子分子の場合と同様に，並進，回転，振

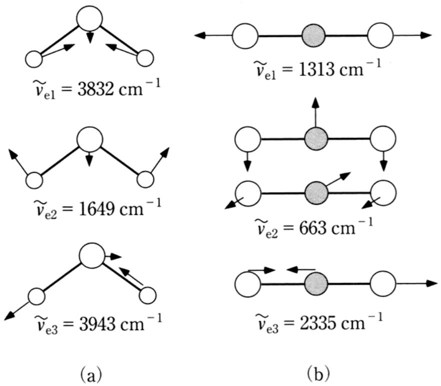


図 7.6　基準振動．(a) H_2O，(b) CO_2．CO_2 の ν_2 振動は縮退している．

1)　(7.2.8) ～ (7.2.10) と (7.3.10) との比較から，この式が得られる．ただし，P_k の次元は（質量）$^{1/2}$×速度 であることに注意．

表 7.7　多原子分子の対称数 σ，回転と振動の特性温度 θ_{rot}，θ_{vib} および解離エネルギー D_0

分子	σ	θ_{rot}/K			θ_{vib}/K[a]				D_0 /kJ mol^{-1}
CO_2	2		0.561		3360	954 (2)	1890		1598
N_2O	1		0.603		3200	850 (2)	1840		1103
H_2O	2	39.4	21.0	13.7	5513	2373	5673		917.8
NH_3	3	13.6	13.6	8.92	4800	1360	4880 (2)	2330 (2)	1158
SO_2	2	2.92	0.495	0.422	1660	750	1960		1063
CH_4	12	7.64	7.64	7.64	4170	2180 (2)	4320 (3)	1870 (3)	1641
CH_3Cl	3	7.32	0.637	0.637	4270	1950	1050	4380 (2)	1551
					2140 (2)	1460 (2)			
CCl_4	12	0.0823	0.0823	0.0823	660	310 (2)	1120 (3)	450 (3)	1292

a)（　）内の数字は振動の縮退度.

動，電子状態の各分配関数からの寄与を計算した後，それらを加え合わせればよい．並進と電子状態の分配関数とそれらからの状態量への寄与は 2 原子分子の場合と同じである．したがって，以下の節では多原子分子の回転と振動について論じる．

表 7.7 に多原子分子の対称数，回転と振動の特性温度（後述）および解離エネルギーを示す．

(b) 回転の分配関数と状態量（非直線状多原子分子）

一般の多原子分子では慣性モーメントが大きいので，回転準位の間隔は気体の沸点における $k_{\mathrm{B}}T$ の値に比べて遙かに小さい．したがって，古典統計による取り扱いが許される．古典統計によると非直線状多原子分子の回転の分配関数は次式で与えられる（§ A.8 参照）．

$$q_{\mathrm{rot}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma}\left(\frac{2k_{\mathrm{B}}T}{\hbar^2}\right)^{3/2}(ABC)^{1/2} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma}\left(\frac{T^3}{\theta_{\mathrm{rotA}}\theta_{\mathrm{rotB}}\theta_{\mathrm{rotC}}}\right)^{1/2} \quad (7.3.17)$$

ただし，A，B，C は重心を通り互いに直交する三つの主軸（すぐ下で説明する）のまわりの慣性モーメント，σ は対称数（区別できない配向の数）である．また，θ_{rotA}，θ_{rotB}，θ_{rotC} は 2 原子分子の場合の (7.2.17) に対応する回転の特性温度で次式で定義される．

$$\theta_{\mathrm{rotA}} \equiv \frac{\hbar^2}{2Ak_{\mathrm{B}}} \qquad \theta_{\mathrm{rotB}} \equiv \frac{\hbar^2}{2Bk_{\mathrm{B}}} \qquad \theta_{\mathrm{rotC}} \equiv \frac{\hbar^2}{2Ck_{\mathrm{B}}} \quad (7.3.18)$$

次に回転の主軸について説明しよう．一般にある軸のまわりの質点系の慣性モーメントは，質点 m_i から軸に下した垂線の長さを d_i とすると $I=\sum_i m_i d_i^2$ で定義される（**図 7.7**）．x，y，z 軸を図のようにとると z 軸のまわりの慣性モーメントは $I_z=\sum_i m_i(x_i^2+y_i^2)$ となる（図参照）．x，y 軸についても同様であるから

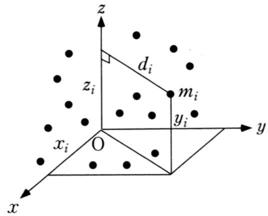


図 7.7　質点系の慣性モーメントの説明図

$$I_x=\sum_i m_i(y_i^2+z_i^2) \qquad I_y=\sum_i m_i(z_i^2+x_i^2) \qquad I_z=\sum_i m_i(x_i^2+y_i^2) \tag{7.3.19}$$

§A.8 で述べるように，重心を固定した剛体の運動エネルギー K は角速度を $\boldsymbol{\omega}$ とすると

$$K=\frac{1}{2}(I_x\omega_x^2+I_y\omega_y^2+I_z\omega_z^2-2I_{yz}\omega_y\omega_z-2I_{zx}\omega_z\omega_x-2I_{xy}\omega_x\omega_y) \tag{7.3.20}$$

となる．ただし

$$I_{yz}=\sum_i m_i y_i z_i \quad I_{zx}=\sum_i m_i z_i x_i \quad I_{xy}=\sum_i m_i x_i y_i \tag{7.3.21}$$

である[1)]．ところで，x，y，z 軸を適当に選ぶと $I_{yz}=I_{zx}=I_{xy}=0$ とすることができる．そのような軸が回転の**主軸**（principal axis）である．よって，主軸を x，y，z 軸としたときの $\boldsymbol{\omega}$ の成分を $\omega_1, \omega_2, \omega_3$, I_x, I_y, I_z を A, B, C とすれば

$$I=\frac{1}{2}(A\omega_1^2+B\omega_2^2+C\omega_3^2) \tag{7.3.22}$$

となる．A，B，C を**主慣性モーメント**（principal moment of inertia）という．例として，水，アンモニア，メタンの回転主軸を**図 7.8** に示す．σ の値は水，

1）剛体の場合，(7.3.19)，(7.3.21) を $I_x=\int(y^2+z^2)\,dm$ などの積分形にしなければならないが，便宜上，和の形のままにした．

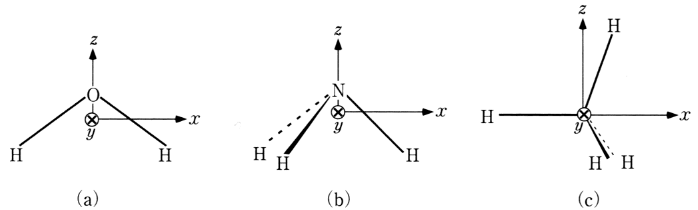


図 7.8 回転の主軸．(a) H_2O，(b) NH_3，(c) CH_4

アンモニア，メタンで，それぞれ，2，3，12 である（メタンの場合は四つの対称軸のまわりで区別できない回転の仕方がそれぞれ三つずつある）．$A \neq B \neq C$ の分子（対称性のない分子や H_2O など）を**非対称コマ**（asymmetric top），$A = B \neq C$ の分子（NH_3 など）を**対称コマ**（symmetric top），$A = B = C$ の分子（メタンなど）を**球コマ**（spherical top）という．対称性のない分子では，回転主軸が視察によっては決まらない．その場合の主慣性モーメントの求め方については脚注 1) の文献を参照されたい．

［**例題 7.8**］ メタンの r_e (CH) = 1.087 Å である．メタンの主慣性モーメントを求め，回転の特性温度を計算せよ．

［**解**］ メタンの重心は炭素の位置にある．重心を原点とし，慣性主軸を x，y，z 軸とした分子の投影図を**図 7.9** に示す．CH の核間距離を r，隣接する H 原子間の距離を a とすると，図より

$$b = a\sin\theta \qquad b\cos 30^\circ = a/2 \tag{7.3.23}$$

$$r\cos\theta = a/2 \quad c = \sqrt{r^2 - b^2} \quad d = b\sin 30^\circ \tag{7.3.24}$$

(7.3.23) より

$$\sin\theta = b/a = 1/(2\cos 30^\circ) = 1/\sqrt{3} \qquad \cos\theta = \sqrt{1-\sin^2\theta} = \sqrt{2/3} \tag{7.3.25}$$

また (7.3.24) の第 1 式と (7.3.25) より

$$a = 2r\cos\theta = 2\sqrt{2/3}\,r \qquad b = a\sin\theta = (2\sqrt{2}/3)\,r \tag{7.3.26}$$

(7.3.24) の第 2 式と第 3 式に (7.3.26) の b を代入して

$$c = \sqrt{r^2 - (8/9)\,r^2} = (1/3)\,r \qquad d = (\sqrt{2}/3)\,r \tag{7.3.27}$$

(7.3.26) と (7.3.27) を用いて四つの水素原子の座標を求め，慣性モーメントを計算

1) 巻末参考書 (12) 参照．

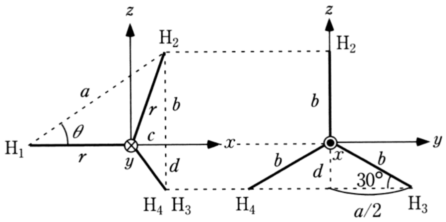


図 7.9　メタンの主慣性モーメントの計算

表 7.8　メタンの主慣性モーメントを求めるためのデータ

原　子	x	y	z	x^2	y^2	z^2
H_1	$-r$	0	0	r^2	0	0
H_2	$1/3\,r$	0	$2\sqrt{2}/3\,r$	$1/9\,r^2$	0	$8/9\,r^2$
H_3	$1/3\,r$	$\sqrt{2/3}\,r$	$-\sqrt{2}/3\,r$	$1/9\,r^2$	$2/3\,r^2$	$2/9\,r^2$
H_4	$1/3\,r$	$-\sqrt{2/3}\,r$	$-\sqrt{2}/3\,r$	$1/9\,r^2$	$2/3\,r^2$	$2/9\,r^2$
計	0	0	0	$4/3\,r^2$	$4/3\,r^2$	$4/3\,r^2$

するためのデータを作ると**表 7.8** のようになる．表から

$$A = \sum_i m_i(y_i{}^2 + z_i{}^2) = m_{\mathrm{H}}\sum_i (y_i{}^2 + z_i{}^2) = (8/3)\,m_{\mathrm{H}}r^2 \qquad (7.3.28)$$

である．また，表から $A = B = C$，$I_{yz} = I_{zx} = I_{xy} = 0$ も容易にわかる（(7.3.19)，(7.3.21) 参照）．$r = r_{\mathrm{e}}(\mathrm{CH}) = 1.087$ Å，$m_{\mathrm{H}} = 1.00794\,\mathrm{u}$ とすると，$A = 3.176\,\text{Å}^2\,\mathrm{u} = 5.274 \times 10^{-47}\,\mathrm{m^2\,kg}$ となる[1)]．

(7.3.18) より回転の特性温度は

$$\theta_{\mathrm{rot\,A}} = \frac{\hbar^2}{2Ak_{\mathrm{B}}} = \frac{(1.0546 \times 10^{-34})^2\,\mathrm{J^2\,s^2}}{2 \times 5.274 \times 10^{-47}\,\mathrm{m^2\,kg} \times 1.3807 \times 10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}}} = 7.64\,\mathrm{K}$$

2 原子分子の場合と同様に，(7.3.17) の q_{rot} を用いて非直線状多原子分子の状態量の回転による部分を求めると，(7.2.41) ～ (7.2.44) に対応して

$$E_{\mathrm{rot}} = Nk_{\mathrm{B}}T^2\frac{\partial \ln q_{\mathrm{rot}}}{\partial T} = \frac{3}{2}Nk_{\mathrm{B}}T \qquad (7.3.29)$$

$$C_{V,\mathrm{rot}} = \frac{\partial E_{\mathrm{rot}}}{\partial T} = \frac{3}{2}Nk_{\mathrm{B}} \qquad (7.3.30)$$

---

1) p.144 で述べたように，$\text{Å}^2\,\mathrm{u}$ から $\mathrm{m^2\,kg}$ への換算定数は 1.66054×10^{-47} である．

$$A_{\mathrm{rot}} = -Nk_{\mathrm{B}}T \ln q_{\mathrm{rot}} = -Nk_{\mathrm{B}}T \ln\left\{\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma}\left(\frac{T^3}{\theta_{\mathrm{rotA}}\theta_{\mathrm{rotB}}\theta_{\mathrm{rotC}}}\right)^{1/2}\right\} \quad (7.3.31)$$

$$S_{\mathrm{rot}} = -\frac{\partial A_{\mathrm{rot}}}{\partial T} = Nk_{\mathrm{B}}\left[\ln\left\{\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma}\left(\frac{T^3}{\theta_{\mathrm{rotA}}\theta_{\mathrm{rotB}}\theta_{\mathrm{rotC}}}\right)^{1/2}\right\} + \frac{3}{2}\right] \quad (7.3.32)$$

この場合，回転の自由度は3であるから，分子1個当たりの寄与はエネルギーに対しては $(3/2)k_{\mathrm{B}}T$，定積熱容量に対しては $(3/2)k_{\mathrm{B}}$ である（エネルギー等分配則）.

(c) 振動の分配関数と状態量

(7.3.16) により，多原子分子の振動の分配関数は $3N-6$ 個（直線状分子では $3N-5$ 個）の独立な調和振動子の分配関数の積になる．調和振動子の分配関数 (7.2.54) を用いて

$$q_{\mathrm{vib}} = \prod_{k=1}^{3N-6} \frac{\exp(-\theta_{\mathrm{vib}\,k}/(2T))}{1-\exp(-\theta_{\mathrm{vib}\,k}/T)} \qquad \theta_{\mathrm{vib}\,k} \equiv \frac{\hbar\omega_{\mathrm{e}k}}{k_{\mathrm{B}}} \quad (7.3.33)$$

$\ln q_{\mathrm{vib}}$ は各振動子による項の和になるから，状態量も各振動子からの寄与の和となる．よって，(7.2.55) ~ (7.2.58) から

$$E_{\mathrm{vib}} = \sum_{k=1}^{3N-6} \frac{Nk_{\mathrm{B}}\theta_{\mathrm{vib}\,k}}{\exp(\theta_{\mathrm{vib}\,k}/T)-1} \qquad (0\text{点エネルギーを省略}) \quad (7.3.34)$$

$$C_{V,\mathrm{vib}} = Nk_{\mathrm{B}} \sum_{k=1}^{3N-6} \left(\frac{\theta_{\mathrm{vib}\,k}}{T}\right)^2 \frac{\exp(\theta_{\mathrm{vib}\,k}/T)}{\{\exp(\theta_{\mathrm{vib}\,k}/T)-1\}^2} \quad (7.3.35)$$

$$A_{\mathrm{vib}} = Nk_{\mathrm{B}}T \sum_{k=1}^{3N-6} \left[\frac{\theta_{\mathrm{vib}\,k}}{2T} + \ln\left\{1-\exp\left(-\frac{\theta_{\mathrm{vib}\,k}}{T}\right)\right\}\right] \quad (7.3.36)$$

$$S_{\mathrm{vib}} = Nk_{\mathrm{B}} \sum_{k=1}^{3N-6} \left[\frac{(\theta_{\mathrm{vib}\,k}/T)}{\exp(\theta_{\mathrm{vib}\,k}/T)-1} - \ln\{1-\exp(-\theta_{\mathrm{vib}\,k}/T)\}\right] \quad (7.3.37)$$

(d) エントロピー

並進，回転，振動によるエントロピーの式 (7.1.30)，(7.3.32)，(7.3.37) と表7.7のデータを用いて求めた，25 ℃ における多原子分子の標準エントロピーの計算結果を熱力学のデータと比較して**表7.9**に示す．これらの分子はどれも基底状態が1重項であるから，電子状態のエントロピーへの寄与はない．ただし，CO_2 と N_2O は直線状多原子分子であるから，回転の式として，(7.3.32) の代わりに (7.2.44) を用いた．$S^{\ominus}_{\mathrm{calc}}$ と $S^{\ominus}_{\mathrm{therm}}$ の一致がよいことから，

表 7.9　多原子分子の標準エントロピー (25 °C)

分子	$S^{\ominus}_{\mathrm{trans}}$ /J mol^{-1} K^{-1}	$S^{\ominus}_{\mathrm{rot}}$ /J mol^{-1} K^{-1}	$S^{\ominus}_{\mathrm{vib}}$ /J mol^{-1} K^{-1}	$S^{\ominus}_{\mathrm{calc}}$ /J mol^{-1} K^{-1}	$S^{\ominus}_{\mathrm{therm}}$ [a] /J mol^{-1} K^{-1}
CO_2	156.05	54.73	3.06	213.85	213.785
N_2O	156.05	59.89	4.03	219.97	220.0
H_2O(g)	144.91	43.72	0.03	188.66	188.835
NH_3	144.21	48.36	0.55	193.12	192.77
SO_2	160.74	84.58	2.84	248.15	248.223
CH_4	143.47	42.27	0.44	186.17	186.3
CH_3Cl(g)	157.77	74.63	2.07	234.47	234.6
CCl_4(g)	171.66	98.78	39.68	310.11	—

a) D. R. Lide ed.：CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th ed., Tayler and Francis (2009-2010).

剛体回転子のモデルが妥当であることがわかる．NH_3 では，$S^{\ominus}_{\mathrm{calc}}$ と $S^{\ominus}_{\mathrm{therm}}$ の間にやや相違が見られる．これは分子間相互作用によるものと考えられる（理想気体モデルからのずれ）[1]．

[例題 7.9]　表 7.7 のデータを用いて水の 25 °C および 1500 °C における標準エントロピーを計算せよ．

[解]　まず，25 °C の標準エントロピーを計算する．(7.1.30) に水分子の質量 $M = (1.0079 \times 2 + 15.9994)\,\mathrm{u} = 18.0152\,\mathrm{u}$ を代入して

$$S^{\ominus}_{\mathrm{trans}}(298.15\,\mathrm{K}, 1\,\mathrm{bar}, N_{\mathrm{A}}) = 8.3145\{(5/2)\ln 298.15 + (3/2)\ln 18.0152 - \ln 1 - 1.1517\}\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}} = 144.91\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$$

(7.3.32) に $T = 298.15\,\mathrm{K}$，$\sigma = 2$，$\theta_{\mathrm{rotA}} = 39.4\,\mathrm{K}$，$\theta_{\mathrm{rotB}} = 21.0\,\mathrm{K}$，$\theta_{\mathrm{rotC}} = 13.7\,\mathrm{K}$ を入れて

$$S^{\ominus}_{\mathrm{rot}} = 8.3145\,[\ln\{(\sqrt{3.1416}/2)(298.15^3/(39.4 \times 21.0 \times 13.7))^{1/2}\} + 3/2]\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}} = 43.72\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$$

(7.3.37) に $\theta_{\mathrm{vib}\,1}/T = 5513/298.15 = 18.49$，$\theta_{\mathrm{vib}\,2}/T = 2373/298.15 = 7.959$，$\theta_{\mathrm{vib}\,3}/T = 5673/298.15 = 19.03$ を代入して

$$S^{\ominus}_{\mathrm{vib}} = 8.3145\,[\{18.49/(e^{18.49} - 1) - \ln(1 - e^{-18.49})\} + \{7.959/(e^{7.959} - 1) - \ln(1 - e^{-7.959})\} + \{19.03/(e^{19.03} - 1) - \ln(1 - e^{-19.03})\}]\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}} = 0.026\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$$

$$S^{\ominus}(25\,^{\circ}\mathrm{C}) = S^{\ominus}_{\mathrm{trans}} + S^{\ominus}_{\mathrm{rot}} + S^{\ominus}_{\mathrm{vib}} = 188.66\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$$

1) 熱力学のデータでは理想気体からのずれが補正されている．

上と同様な計算を $T = 1500\,°\mathrm{C}\,(1773.15\,\mathrm{K})$ の場合について行うと

$$S^{\ominus}(1500\,°\mathrm{C}) = S^{\ominus}_{\mathrm{trans}} + S^{\ominus}_{\mathrm{rot}} + S^{\ominus}_{\mathrm{vib}} = (181.97 + 65.95 + 9.55)\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$$
$$= 257.47\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$$

対応する熱力学データはそれぞれ $188.83\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$ と $250.75\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$ である．

1500 ℃ で計算値が熱力学データとよく一致しない理由は，高温では高い振動準位が寄与するようになるため，調和振動子近似と剛体回転子近似からのずれが生じるからである．

(e) 内部回転

今まで，分子は平衡状態のまわりのわずかな振動を除いて，ほぼ剛体として振る舞うと考えてきた．しかし，例外もある．内部回転やゆっくりとしたねじれ振動の場合である．

例えば，エタン CH_3CH_3 では二つのメチル基が CC 軸のまわりで互いにねじれる．その際のねじれ角 ϕ に対するポテンシャル変化は次式で近似される (**図 7.10**)．

$$V_{\mathrm{int}}(\phi) = \frac{V_0}{2}(1 - \cos n\phi) = V_0 \sin^2 \frac{n\phi}{2} \qquad n = 3 \qquad (7.3.38)$$

ただし，V_0 はポテンシャル障壁の高さ，n は 1 回転の間にポテンシャルが極小になる数 (メチル基の場合は 3 である．なお，トランス型 (ねじれ型) を $\phi = 0$ とした．上式において，$V_0 \ll k_B T$ のときは，自由回転となる．この場合，回転の自由度は一つ増し，振動の自由度は一つ減ることになる．逆に

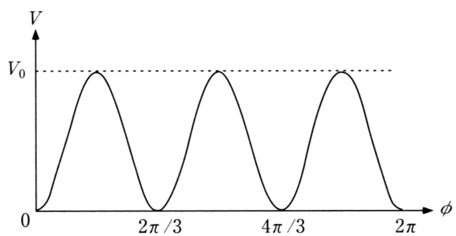


図 7.10　エタンの内部回転のポテンシャル

$V_0 \gg k_B T$ のときは，平衡点 (図のポテンシャルの極小点) のまわりで調和振動をすることになる．以下では，まず，これら二つの極端な場合に分けて考える．

(1) $V_0 \ll k_B T$ の場合，内部回転軸のまわりで回転している二つの部分 (エタンの場合，二つのメチル基) の回転角を θ_1，θ_2，慣性モーメントを I_1，I_2 とすると，回転の全エネルギーは

$$K = \frac{1}{2} I_1 \dot{\theta}_1{}^2 + \frac{1}{2} I_2 \dot{\theta}_2{}^2 \tag{7.3.39}$$

となる ((A.8.3) 参照)．上式は次のように変形される ((2.2.18) ~ (2.2.22) 参照，式の変形は同様である)．

$$K = \frac{1}{2}(I_1 + I_2)\dot{\Theta}_1{}^2 + \frac{1}{2} I \dot{\phi}^2 \tag{7.3.40}$$

ただし

$$\Theta \equiv \frac{I_1\theta_1 + I_2\theta_2}{I_1 + I_2} \qquad I \equiv \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \qquad \phi = \theta_2 - \theta_1 \tag{7.3.41}$$

(7.3.41) から，K は分子全体としての回転 (第 1 項) と内部回転 (第 2 項) の項 $K_{\text{int}} = (1/2) I\dot{\phi}^2$ に分けることができることがわかる．内部回転座標 ϕ に対応する運動量とエネルギーは

$$p_\phi = \frac{\partial L_{\text{int}}}{\partial \dot{\phi}} = \frac{\partial K_{\text{int}}}{\partial \dot{\phi}} = I\dot{\phi} \tag{7.3.42}$$

$$H_{\text{int}} = K_{\text{int}} = \frac{p_\phi{}^2}{2I} \tag{7.3.43}$$

自由回転の場合には古典統計が成立するから，分配関数への内部回転の寄与は (6.3.11) から

$$q_{\text{int}} = \frac{1}{h\sigma}\int_0^{2\pi} d\phi \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_\phi{}^2}{2Ik_B T}\right) dp_\phi = \frac{2\pi\sqrt{2\pi I k_B T}}{h\sigma} \tag{7.3.44}$$

となる．ただし，σ は対称数で，一対のメチル基の場合は 3 である．

(2) $V_0 \gg k_B T$ のときは (7.3.38) で $\phi \ll 1$ として，テーラー展開式の第 1 項

をとると

$$V_{\rm int}(\phi)=\frac{n^2V_0}{4}\phi^2 \tag{7.3.45}$$

この場合，ハミルトンの運動方程式 (2.1.14) の第2式から

$$\dot{p}_\phi=-\frac{\partial H}{\partial\phi}=-\frac{\partial V_{\rm int}}{\partial\phi}=-\frac{n^2V_0}{2}\phi$$

上式の左辺に (7.3.42) を用いて

$$\ddot{\phi}=-\frac{n^2V_0}{2I}\phi \tag{7.3.46}$$

上式は単振動の方程式で，その振動数は

$$\nu=\frac{n}{2\pi}\left(\frac{V_0}{2I}\right)^{1/2} \tag{7.3.47}$$

である．したがって，この振動数でポテンシャル極小の付近を振動する．

(3) (1)，(2) の中間の場合には，$\widehat{H}_{\rm int}=\widehat{K}_{\rm int}+\widehat{V}_{\rm int}=\{1/(2I)\}\,\widehat{p}_\phi{}^2+V_{\rm int}=-\{\hbar^2/(2I)\}\,d^2/d\phi^2+V_{\rm int}$ から得られるシュレーディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2I}\frac{d^2\psi}{d\phi^2}+\frac{V_0}{2}(1-\cos n\phi)\,\psi=\varepsilon\psi \tag{7.3.48}$$

において，与えられた I と V_0 について固有値 ε を数値計算で求め，それから分配関数と熱力学の状態量を計算する[1)]．$V_0/(k_{\rm B}T)$ の関数として，いろいろな状態量の数値を与える詳しい表が作られている．

ジメチルアセチレン $H_3C-C\equiv C-CH_3$ の場合は二つのメチル基が十分離れているので，自由回転のモデルが当てはまる．これに対しエタンの V_0 は約 $12\,{\rm kJ\,mol^{-1}}$ で，$V_0/k_{\rm B}=1440\,{\rm K}$ となり，常温付近では振動モデルの方が実験結果と合う[2)]．**図7.11** にエタンの内部回転に基づく定積熱容量 $C_{V,{\rm int}}$ の温度変

---

1) 詳細については，G. Herzberg：Molecular Spectra and Molecular Structure II, Infared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand (1945)；Pitzer：*J. Chem. Phys.*, **5**, 469 (1937) 参照．

2) 有機化学では，常温でエタン分子は自由回転するとされている．常温で分子が $V_0=12\,{\rm kJ\,mol^{-1}}$ の障壁を越える頻度は十分大きいので，有機化学における“自由回転”は振動モデルと矛盾しない．

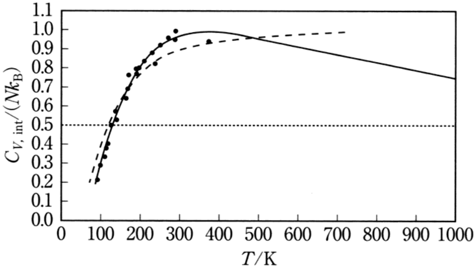


図 7.11　エタンの内部回転に基づく定積熱容量．●は実験値，点線は自由回転モデルが成立する場合．破線は振動モデルによる計算値．実線は束縛回転モデルによる計算値（巻末参考書 (14)）．

化を示す．•は実験値である．自由回転の場合にはエネルギー等分配則から $C_{V,\mathrm{int}}$ の値は (1/2) Nk_B（図の点線）のはずであるが，実験値と全く合わない．破線はねじれ振動（内部回転振動）の波数を 243 cm^{-1} としたときの計算値で実験値をかなりよく再現するが，まだ多少のずれがある．実線は (3) の方法で求めたもので，実験値をほぼ再現している．

［**例題 7.10**］　$V_0 = 12\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ として，(7.3.47) からエタンのねじれ振動の波数を計算せよ．ただし，エタンの CH 原子間隔は 1.0940 Å，CCH 結合角は 111.17° である．

［**解**］
$$I_1 = \sum_{i=1}^{3} m_i r_i^2 = 3 \times (1.00794\,\mathrm{u}) \times (1.094\,\text{Å} \times \sin 111.17°)^2 = 3.147\,\mathrm{u}\text{Å}^2$$
$$= 3.147 \times 1.66054 \times 10^{-47}\,\mathrm{kg\,m^2} = 5.226 \times 10^{-47}\,\mathrm{kg\,m^2}$$
$$I = I_1/2 = 2.613 \times 10^{-47}\,\mathrm{kg\,m^2}$$
$$\nu = \frac{3}{2 \times 3.1416}\left(\frac{12 \times 1.66054 \times 10^{-21}\,\mathrm{J}}{2 \times 2.613 \times 10^{-47}\,\mathrm{kg\,m^2}}\right)^{1/2} = 9.323 \times 10^{12}\,\mathrm{s^{-1}}$$
$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{9.323 \times 10^{12}\,\mathrm{s^{-1}}}{2.9979 \times 10^{10}\,\mathrm{cm\,s^{-1}}} = 311\,\mathrm{cm^{-1}}$$

ねじれ振動の波数の実験値は 289 cm^{-1} である．

§7.4　残余エントロピー

§1.4 で述べたように，実験的にはエントロピーは熱的測定によって決定さ

れる（(1.4.17) 参照）．このエントロピーを S_{calor} と記すことにする．一方，今まで述べてきた理論的計算によるエントロピー S_{calc} はスペクトルのデータを基にして決定されるので，S_{spec} と記されることが多い．ところで，ある種の分子では S_{spec} と S_{calor} の間にはっきりとした相違が認められる．両者の差

$$\Delta S = S_{\mathrm{spec}} - S_{\mathrm{calor}} \tag{7.4.1}$$

が§6.5 で述べた残余エントロピーである．極低温で分子が非平衡な配向で凍結されるため，それに基づく分子配置の取り方を分子 1 個当たり g_0 通りとすると，全系では $\Gamma_0 = g_0{}^N$ 個の縮退をもつ状態が実現する．熱的測定はこの状態を基準としている．この状態はエネルギー最低の状態（真の 0 K の状態）より $k_{\mathrm{B}} \ln \Gamma_0$ だけエントロピーが大きいので

$$\Delta S = k_{\mathrm{B}} \ln \Gamma_0 = N k_{\mathrm{B}} \ln g_0 \tag{7.4.2}$$

となる．

表 7.10 にいくつかの残余エントロピーの例を示した．表において，CO はすでに述べたように，$g_0 = 2$ の例である（p.129）．直線状分子である N_2O（= NNO）も CO と同様である．これらの分子は極性が小さいので，異なった二つの配向から成るいろいろな状態の間にほとんどエネルギー差がないため準安定の状態が実現するのである．この場合，残余エントロピーの計算値は 5.76 J K^{-1} mol^{-1} で，実測値 4.3 ~ 4.7 J K^{-1} mol^{-1} に近い．

水の場合はやや複雑である．氷の結晶構造を**図 7.12 (a)** に示す．**図 7.12 (b)** に示すように水の O 原子は 4 面体の中心にあり，四つの頂点の方向に H 原子が配置している．O は四つの H のうち，2 個と共有結合しており，他の 2 個と水素結合をしている．そして，このような原子配置は 6 個ある（共有結合

表 7.10　残余エントロピーのデータ

分子	T/K	S_{calor} /J K^{-1} mol^{-1}	S_{spec} /J K^{-1} mol^{-1}	ΔS /J K^{-1} mol^{-1}	g_0	$N_{\mathrm{A}} k_{\mathrm{B}} \ln g_0$ /J K^{-1} mol^{-1}
CO	298.15	193.3	197.61	4.31	2	5.76
H_2O	298.15	185.27	188.66	3.39	3/2	3.37
N_2O	184.67	198.15	202.84	4.69	2	5.76
CH_3D	99.7	153.64	165.23	11.59	4	11.53

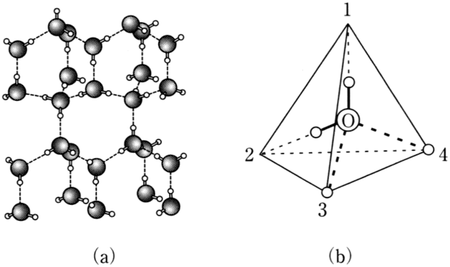


図 7.12　氷．(a) 結晶構造，(b) O 原子のまわりの H (○) の配置

に対応する 4 面体の稜は図の場合 1-2 であるが，稜の数は 6 個あるため)．一方，中心の O 原子は隣接する 4 個の O 原子で囲まれているため，原子配置の数は O 原子 1 個当たり (水分子 1 個当たり) 6/4 = 3/2 となる．よって，$g_0 = 3/2$ である．残余エントロピーの実測値は計算値とよく一致している (表 7.10)．

CH_3D では，正 4 面体の四つの頂点のどこを D が占めるかによって原子配置は 4 個となるので，$g_0 = 4$ である．この場合も，表から実験値と計算値の一致が極めて良いことがわかる．

§7.5　エンタルピーとギブズエネルギー

化学反応は定圧 (特に大気圧) で行われることが多いので，熱力学のデータとしては，エントロピーの他に，エンタルピーとギブズエネルギーの値が多い．そこで，この節では気体分子のエンタルピーとギブズエネルギーの値を計算し，熱力学データと比較することを試みる．

理想気体近似を用いると，エンタルピーは

$$H = E + PV = E + Nk_BT \tag{7.5.1}$$

原子では (7.1.20)，(7.1.24) を用いて

$$H(T) = E_{\text{trans}} + E_{\text{elec}} + Nk_{\text{B}}T$$

$$= \frac{5}{2}Nk_{\text{B}}T + \frac{N\left(g_{1(\text{elec})}\Delta\varepsilon_{1(\text{elec})}e^{-\Delta\varepsilon_{1(\text{elec})}/(k_{\text{B}}T)} + \cdots\right)}{g_{0(\text{elec})} + g_{1(\text{elec})}e^{-\Delta\varepsilon_{1(\text{elec})}/(k_{\text{B}}T)} + \cdots} \qquad (7.5.2)$$

$T \to 0$ では，上式のべきを含む項は消えるので

$$H(T) = 0 \qquad (7.5.3)$$

ただし，エネルギーの零点は原子が基底状態にあり静止している状態である．分子では

$$H = E + PV = E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{elec}} + Nk_{\text{B}}T \qquad (7.5.4)$$

2 原子分子の場合，(7.1.20)，(7.2.41)，(7.2.55)，(7.2.15) より

$$H(T) = \frac{3}{2}Nk_{\text{B}}T + Nk_{\text{B}}T + Nk_{\text{B}}\theta_{\text{vib}}\left\{\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\theta_{\text{vib}}/T) - 1}\right\} - ND_{\text{e}} + Nk_{\text{B}}T$$

ただし，第 2 項は回転による項で，水素分子の場合は $E_{\text{rot}} = Nk_{\text{B}}T^2(\partial q_{\text{rot}}/\partial T)$ に (7.2.48) の q_{rot} を代入して直接計算しなければならない (p. 152)．$\theta_{\text{vib}} = \hbar\omega_{\text{e}}/k_{\text{B}}$ を用いると，$Nk_{\text{B}}\theta_{\text{vib}}/2 - ND_{\text{e}} = N(\hbar\omega_{\text{e}}/2 - D_{\text{e}}) = -ND_0$ となるから，上式を整理して

$$H(T) = \frac{7}{2}Nk_{\text{B}}T + \frac{Nk_{\text{B}}\theta_{\text{vib}}}{\exp(\theta_{\text{vib}}/T) - 1} - ND_0 \qquad (7.5.5)$$

同様に非直線状多原子分子では (7.1.20)，(7.3.29)，(7.3.34)，(7.2.15) より

$$H(T) = 4Nk_{\text{B}}T + \sum_{k=1}^{3N-6}\frac{Nk_{\text{B}}\theta_{\text{vib}\,k}}{\exp(\theta_{\text{vib}\,k}/T) - 1} - ND_0 \qquad (7.5.6)$$

ただし，$Nk_{\text{B}}\sum_{k=1}^{3N-6}\theta_{\text{vib}\,k}/2 - ND_{\text{e}} = -ND_0$ を用いた．なお，直線状多原子分子では上式の第 1 項が $(7/2)\,k_{\text{B}}T$，第 2 項の和の上限が $3N-5$ となる．$T \to 0$ では，(7.5.5)，(7.5.6) とも最後の項だけが残るので，どの分子でも

$$H(0) = -ND_0 \qquad (7.5.7)$$

以上の諸式において，理想気体近似では分子間の相互作用を無視しているので，エンタルピーは温度のみの関数で，圧力または体積に依存しないことに留意されたい．(7.5.5) ~ (7.5.7) において，エネルギーの零点は分子中の原子が無限遠に離れて基底電子状態にあり，静止している状態である．

一方，熱力学ではエネルギーの基準を標準状態 ($P=1$ bar) において，最も安定な単体の状態にとる．例えば，**標準生成エンタルピー** (standard enthalpy of formation) $H_{\mathrm{f}}^{\ominus}$ とは，1 bar の圧力の下で，分子 1 mol が構成元素の単体から生成するときのエンタルピー変化である．通常，温度 25 °C (298.15 K) の値が用いられる．なお，単体の状態としては 25 °C，1 bar で最も安定な状態をとる．例えば，炭素では黒鉛 (graphite)，硫黄では単斜硫黄 (monoclinic sulfur) である．水を例にとると，熱力学のデータから

$$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\rightarrow H_2O(g) \qquad \Delta H_{\mathrm{f}}^{\ominus}(298)=-241.8\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}} \tag{7.5.8}$$

ただし，(　) 内の g は気体を意味する．25 °C，1 bar におけるこの生成反応で系は $\Delta H_{\mathrm{f}}^{\ominus}(298)$ の熱を吸収する (実際には 241.8 kJ の熱を放出する)．原子状の水素と酸素の標準生成エンタルピーは 25 °C で

$$\frac{1}{2}H_2(g)\rightarrow H(g) \qquad \Delta H_{\mathrm{f}}^{\ominus}(298)=218.0\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}} \tag{7.5.9}$$

$$\frac{1}{2}O_2(g)\rightarrow O(g) \qquad \Delta H_{\mathrm{f}}^{\ominus}(298)=249.2\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}} \tag{7.5.10}$$

上の $\Delta H_{\mathrm{f}}^{\ominus}(298)$ の他に 298.15 K と 0 K の標準エンタルピーの差 $H^{\ominus}(298)-H^{\ominus}(0)$，298.15 K における標準エントロピー $S^{\ominus}(298)$ および標準生成ギブズエネルギー変化 $\Delta G_{\mathrm{f}}^{\ominus}(298)$ の熱力学データを**表 7.11** に示した．**図 7.13 (a)，(b)** は表 7.11 のエンタルピーのデータに基づく 298.15 K と 0 K におけるエネルギー図である．**表 7.12** に (7.5.2)，(7.5.3)，(7.5.5) ~ (7.5.7) を用いて計算

表 7.11　エンタルピーとギブズエネルギーの熱力学データ[a)]

粒子	$(H^{\ominus}(298)-H^{\ominus}(0))$ /kJ mol^{-1}	$\Delta H_{\mathrm{f}}^{\ominus}(298)$ /kJ mol^{-1}	$S^{\ominus}(298)$ /J K^{-1} mol^{-1}	$\Delta G_{\mathrm{f}}^{\ominus}(298)$ /kJ mol^{-1}
H(g)	6.197	217.998	114.717	203.3
O(g)	6.725	249.18	161.059	231.7
H_2(g)	8.468	0.0	130.680	0.0
O_2(g)	8.680	0.0	205.152	0.0
H_2O(g)	9.905	−241.826	188.835	−228.6

a) D. R. Lide ed.：CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th ed., Tayler and Francis (2009-2010).

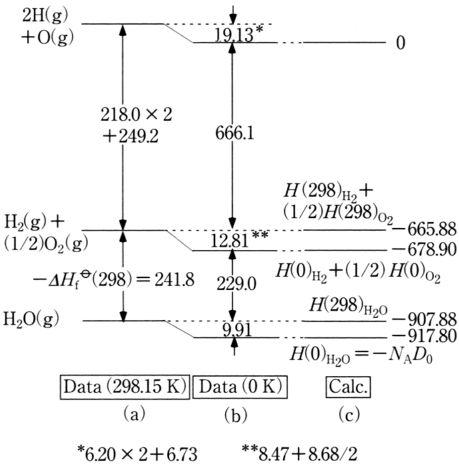


図 7.13 水のエネルギー図．数字は $\mathrm{kJ\ mol^{-1}}$ 単位．

表 7.12 エンタルピーとギブズエネルギーの計算値

粒子	$H^{\ominus}(298)$ /kJ mol^{-1}	$H^{\ominus}(0)$ /kJ mol^{-1}	$(H^{\ominus}(298)-H^{\ominus}(0))$ /kJ mol^{-1}	$\Delta H_f^{\ominus}(298)$ /kJ mol^{-1} a)	$S^{\ominus}(298)$ /J K^{-1} mol^{-1}	$G^{\ominus}(298)$ /kJ mol^{-1}	$\Delta G_f^{\ominus}(298)$ /kJ mol^{-1}
H(g)	6.20	0.0	6.20	217.91	114.71	−28.00	203.14
O(g)	6.73	0.0	6.73	249.18	161.06	−41.29	231.73
H_2(g)	−423.42	−432.1	8.68	0.00	130.34	−462.28	0.00
O_2(g)	−484.91	−493.6	8.69	0.00	205.09	−546.06	0.00
H_2O(g)	−907.88	−917.8	9.92	−242.00	188.66	−964.13	−228.81

a) H の標準生成エンタルピーは $\Delta H_f^{\ominus}(298)_H = H^{\ominus}(298)_H - (1/2)H^{\ominus}(298)_{H_2}$ より求めた．他の粒子の $\Delta H_f^{\ominus}(298)$ や $\Delta G_f^{\ominus}(298)$ についても同様である．

した標準エンタルピーの値 $H^{\ominus}(298)$，$H^{\ominus}(0)$，前出の標準エントロピーの計算値 $S^{\ominus}(298)$（表 7.2，表 7.6，表 7.9），およびそれらを基にして算出したデータを示す．表で標準ギブズエネルギーは次式により求めた．

$$G^{\ominus} = H^{\ominus} - TS^{\ominus} \tag{7.5.11}$$

また，種々の標準エンタルピーの計算値を**図 7.13 (c)** に記入した．図におい

て，エンタルピーの計算値の零点は基底状態の静止している原子（0 K における原子）である．表 7.11 と表 7.12 の対応する値を比較すると両者はよく一致していることがわかる[1]．したがって，この場合も理想気体近似と剛体回転子モデルは妥当であることがわかる．

次に，CO の場合は，単体からの生成式

$$\mathrm{C\,(graphite)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2\,(g)} \rightarrow \mathrm{CO\,(g)} \tag{7.5.12}$$

において，C が固体であるから，今までの式は適用できない．そこで，次の熱力学データ

$$\mathrm{C\,(graphite)} \rightarrow \mathrm{C\,(g)} \qquad \Delta H_\mathrm{f}^{\ominus}(298) = -716.68\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$$

$$S^{\ominus}(298,\ \mathrm{graphite}) = 5.74\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}} \tag{7.5.13}$$

を援用する．これらを用いて得られる CO の $\Delta H_\mathrm{f}^{\ominus}(298)$ と $\Delta G_\mathrm{f}^{\ominus}(298)$ の計算値は $-110.53\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ と $-137.16\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ である（次の例題参照）．対応する熱力学データは $-110.5\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ と $-137.2\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ で，この場合，計算値と熱力学データは完全に一致する．

［例題 7.11］　本文のデータを用いて CO の $\Delta H_\mathrm{f}^{\ominus}(298)$ と $\Delta G_\mathrm{f}^{\ominus}(298)$ を計算せよ．

［解］　まず，C(g) の標準エンタルピーを求める．表 7.1 のデータより，298.15 K で

$$\exp\{-\Delta\varepsilon_{1(\mathrm{elec})}/(k_\mathrm{B}T)\} = \exp\{-3.258\times10^{-22}/(1.3807\times10^{-23}\times298.15)\} = 0.9239$$

$$\exp\{-\Delta\varepsilon_{2(\mathrm{elec})}/(k_\mathrm{B}T)\} = \exp\{-8.641\times10^{-22}/(1.3807\times10^{-23}\times298.15)\} = 0.8107$$

これらの値を (7.5.2) に代入して

$$H^{\ominus}(298,\ \mathrm{C\,(g)})$$

$$= \frac{5}{2}\times8.3145\times298.15\ \mathrm{J\,mol^{-1}}$$

$$+\frac{6.0221\times10^{23}(3\times3.258\times10^{-22}\times0.9239+5\times8.641\times10^{-22}\times0.8107)}{1+3\times0.9239+5\times0.8107}\ \mathrm{J\,mol^{-1}}$$

$$= 6197\ \mathrm{J\,mol^{-1}} + 339\ \mathrm{J\,mol^{-1}} = 6.536\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$$

1）H_2 の場合も (7.5.5) と (7.2.44) を用いて $H^{\ominus}(298)$ および S_rot を計算した．前述したように，これらの式は H_2 では近似がわるい．H_2 の場合，計算値と熱力学データの一致が若干よくないのはそのためである．

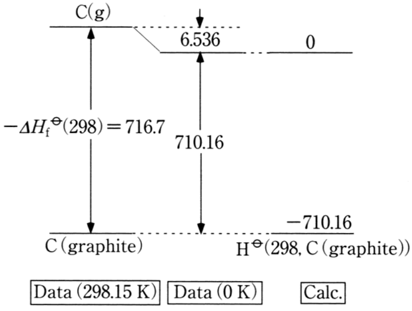


図 7.14　炭素のエネルギー図．数字は kJ mol^{-1} 単位．

なお，この値は熱力学データと一致する．また 0 K では，(7.5.3) より

$$H^{\ominus}(0, \mathrm{C\,(g)}) = 0$$

上の計算値と (7.5.13) のデータを用いてエネルギー図を描くと**図 7.14** のようになる．図から黒鉛では

$$H^{\ominus}(298, \mathrm{C\,(graphite)}) = -710.16\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

上と同様に，O(g) について計算すると

$$H^{\ominus}(298) = 6.726\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}} \qquad H^{\ominus}(0) = 0$$

次に，表 7.3 のデータを (7.5.5) に代入して，O_2(g) と CO(g) の $H^{\ominus}(298)$ を求める．

$$H^{\ominus}(298, \mathrm{O_2(g)}) = \left(\frac{7}{2} \times 8.3145 \times 298.15 + \frac{8.3145 \times 2274}{\exp(2274/298.15) - 1} - 493.6 \times 1000\right) \mathrm{J\ mol^{-1}}$$

$$= (8676 + 9.21 - 493600)\ \mathrm{J\ mol^{-1}} = -484.91\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

$$H^{\ominus}(298, \mathrm{CO(g)}) = \left(\frac{7}{2} \times 8.3145 \times 298.15 + \frac{8.3145 \times 3122}{\exp(3122/298.15) - 1} - 1071.8 \times 1000\right) \mathrm{J\ mol^{-1}}$$

$$= (8676 + 0.74 - 1071800)\ \mathrm{J\ mol^{-1}} = -1063.12\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

上の計算値を用いて

$$\Delta H^{\ominus}_{\mathrm{f}\,298}(\mathrm{CO\,(g)}) = H^{\ominus}(298, \mathrm{CO\,(g)}) - H^{\ominus}(298, \mathrm{C\,(graphite)}) - (1/2)\,H^{\ominus}(298, \mathrm{O_2\,(g)})$$

$$= \{-1063.12 - (-710.14) - 0.5 \times (-484.91)\}\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

$$= \underline{-110.53\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}}$$

次に

$$\Delta G^{\ominus}_{\mathrm{f}\,298}(\mathrm{CO\,(g)}) = \Delta H^{\ominus}_{\mathrm{f}\,298}(\mathrm{CO\,(g)}) - 298.15\ \mathrm{K} \times \Delta S^{\ominus}_{\mathrm{f}\,298}(\mathrm{CO\,(g)})$$

$$\Delta S^{\ominus}_{\mathrm{f}\,298}(\mathrm{CO\,(g)}) = S^{\ominus}(298, \mathrm{CO\,(g)}) - S^{\ominus}(298, \mathrm{graphite}) - (1/2)\,S^{\ominus}(298, \mathrm{O_2\,(g)})$$

上の第2式に表7.6の $S^{\ominus}_{\mathrm{calc}}$ と (7.5.13) のデータを用いて

$$\Delta S^{\ominus}_{\mathrm{f}\,298}(\mathrm{CO(g)}) = (197.61 - 5.74 - 0.5 \times 205.09)\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}} = 89.33\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$$

よって

$$\Delta G^{\ominus}_{\mathrm{f}\,298}(\mathrm{CO(g)}) = (-110.53 - 298.15 \times 89.33/1000)\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$$
$$= \underline{-137.16\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}}$$

§7.6　状態量の量子化学による計算[1)]

最近，分子軌道法の計算精度が向上し，分子を構成する原子の原子番号とおおよその座標を入力すれば，パソコンで熱力学の状態量が算出できるようになった．この種の計算プログラムでは，最適化した分子構造（エネルギー極小の分子構造）と極小点のまわりのポテンシャルを求めた後，それを用いて分子の慣性能率（回転の特性温度）と振動準位を計算し，本章で用いた方法で状態量を計算する．

例として，**表7.13**に分子軌道の計算でよく使われる混成密度汎関数法B3LYP6-31G(d)と，より精度の高いB3LYP6-311+G(d,p)による，アンモニアについての計算結果を示す[2)]．表からわかるように，標準エントロピー，エンタルピー（相対値），定圧熱容量などの値は実験値をよく再現している．しかし，標準生成エネルギー $\Delta H_{\mathrm{f}}{}^{\ominus}$ の値はB3LYP6-31G(d)ではかなり実験値と異なっている．また，B3LYP6-311+G(d,p)でも実験値からの誤差が大きい．これは，表からわかるように解離エネルギー $D_0\,(=D_{\mathrm{e}} - \sum_i (1/2)\hbar\omega_i)$ の誤差に由来するものである．分子軌道法では結合エネルギー D_{e} の正確な値を求めることは一般に困難で，B3LYP6-311+G(d,p)を用いても数 $\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ 程度の誤差を生じる．表の $\Delta H_{\mathrm{f}}{}^{\ominus}$ は

1）この節の計算法などの詳細については，巻末参考書 (23) 参照.

2）B3LYPは分子中の電子相関効果（電子間にはたらくクーロン反発で電子が避け合って運動しようとする効果）を密度汎関数法と呼ばれる方法で考慮した分子軌道法の一種である．一般に分子軌道は原子核のまわりに分布する多数のガウス型関数（基底関数）の一次結合で表されるが，B3LYP6-31G(d)やB3LYP6-311+G(d,p)は基底関数のセットの種類を表す．後者の方が遙かに基底関数の数が多く，計算精度が高い．

表 7.13　分子軌道法で求めたアンモニアのデータ（$T = 298.15$ K，$P = 1$ bar）

方　法	B3LYP6-31G (d)	B3LYP6-311+G (d,p)	実　験
D_0/kJ mol^{-1}	1123.9	1162.9	1158
θ_{rot}/K	14.1　14.1　9.11	14.4　14.4　8.93	13.6　13.6　8.92
θ_{vib}/K	1629　2485 (2) 4944　5133 (2)	1440　2398 (2) 5004　5188 (2)	1360　2330 (2) 4800　4880 (2)
$S^{\ominus}$/J mol^{-1} K^{-1}	192.25	192.30	192.77
$\{H^{\ominus}(298.15) - H^{\ominus}(0)\}$/kJ mol^{-1}	9.98	10.03	10.04
C_P/J mol^{-1} K^{-1}	34.6	35.18	35.1
$\Delta H_{\mathrm{f}}^{\ominus}$/kJ mol^{-1}	−23.48	−52.15	−45.94

$$\Delta H_{\mathrm{f}}^{\ominus}(298.15\,\mathrm{K}) = H(\mathrm{NH_3}, 298.15\,\mathrm{K}) - \frac{3}{2}H(\mathrm{H_2}, 298.15\,\mathrm{K}) - \frac{1}{2}H(\mathrm{N_2}, 298.15\,\mathrm{K})$$

より求めたものであるが，右辺に各分子の結合エネルギーの値が必要であるから（(7.5.5)，(7.5.6) 参照），正確な $\Delta H_{\mathrm{f}}^{\ominus}$ の値を求めるには B3LYP6-311+G(d,p) よりさらに大規模な計算が必要である．*ab initio* 分子軌道法では $\Delta H_{\mathrm{f}}^{\ominus}$ を求めるための特別な高精度エネルギー法（CBS 法，G_i 法など）が考案されている．そのうちの最も精度の高い G_3 法を用いると，$\Delta H_{\mathrm{f}}^{\ominus}$ の値として -43.95 kJ mol^{-1} が得られる[1)]．

問　　題

7.1　表 7.1 の数値を用いて，酸素原子の 25 ℃ における標準エントロピーを計算せよ．

7.2　(7.2.13) は分子分配関数 q に対する励起電子状態の寄与が無視できるときの式である．励起電子状態の寄与も考慮したときは，電子状態の量子数を s として

$$q = q_{\mathrm{trans}} \sum_{s(\mathrm{state})} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{s(\mathrm{elec})}}{k_{\mathrm{B}}T}\right) q_{s(\mathrm{rot})}\, q_{s(\mathrm{vib})} \tag{1}$$

が成立することを示せ．また，この式を用いて (7.2.13) を導け．

1）148 個の分子について G_3 法を適用した結果によると，$\Delta H_{\mathrm{f}}^{\ominus}$ の値の平均絶対誤差は 3.8 kJ mol^{-1} である．実験値を使わないときは，$\Delta H_{\mathrm{f}}^{\ominus}$ や $\Delta G_{\mathrm{f}}^{\ominus}$ はこの程度の精度でしか得られないことになる．

7.3　2原子分子の回転準位において，分布確率が最大の量子数が

$$j_{\max} = \sqrt{\frac{T}{2\theta_{\mathrm{rot}}}} - \frac{1}{2} \tag{2}$$

であることを示せ．また，表 7.4 の θ_{rot} を用いて，298.15 K における H_2 と CO_2 の $j_{\max}$ を求めよ．

7.4　$\theta_{\mathrm{vib}} \ll T$ のときは

$$q_{\mathrm{vib}} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left\{-\left(n + \frac{1}{2}\right)\frac{\theta_{\mathrm{vib}}}{T}\right\} \tag{3}$$

の右辺は T/θ_{vib} となることを示せ．

7.5　水の回転の特性温度を求めよ．ただし，$r_{\mathrm{OH}} = 0.958$ Å，$\angle \mathrm{HOH} = 104.5°$ とする．

7.6　表 7.7 のデータを用いて，N_2O(g) の 25 ℃ における標準エントロピーを求めよ．

7.7　表 7.3，表 7.7 のデータと前問の結果を用いて，N_2O(g) の 25 ℃ における標準生成エンタルピーと標準生成自由エネルギーを求めよ．ただし，N_2 と O_2 の 25 ℃ における標準エントロピーをそれぞれ 191.57 J mol^{-1} K^{-1}，205.09 J mol^{-1} K^{-1} とする．

8 化学平衡

前章で求めた理想気体の分配関数を用いて，本章では気体反応の平衡定数を計算する．計算結果が平衡定数の熱力学データをよく再現することがわかる．統計力学による計算値は実験値より正確なことも多い．実際，熱力学のデータは種々の実験値に計算値（実在気体による補正を含む）を補完して集積されたものである．

なお，本章では化学反応速度論についてはふれない．アイリング（Eyring）により導入された遷移状態理論（絶対反応速度論）は，量子統計力学を用いることで，簡単な反応ならば実験結果を説明できるようになってきた．この問題に興味ある読者は，脚注1）の文献 を参照されたい．

§8.1 理想混合気体

次節以下で理想気体分子間の反応を扱うので，この節では理想混合気体の性質を述べておく．理想混合気体とは，混合物中で各成分気体が単独で存在する場合と同じ振る舞いをするものである（p.24，§1.6）．体積 V の容器の中に2種の理想気体1（分子数 N_1 個）と2（分子数 N_2 個）を含む理想混合気体を考える．理想気体1および2の各粒子のエネルギーを $\varepsilon_i, \varepsilon_j, \varepsilon_k, \cdots$ および $\varepsilon_l', \varepsilon_m', \varepsilon_n', \cdots$ とすると，全系のエネルギーは

$$E_{(i,j,k,\cdots;\,l,m,n,\cdots)} = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \varepsilon_k + \cdots + \varepsilon_l' + \varepsilon_m' + \varepsilon_n' + \cdots \quad (8.1.1)$$

集合の分配関数は

$$Q = \frac{1}{N_1!N_2!}\sum_{(i,j,k,\cdots;\,l,m,n,\cdots)} \exp\left\{-\frac{1}{k_\mathrm{B}T}(\varepsilon_i + \varepsilon_j + \varepsilon_k + \cdots + \varepsilon_l' + \varepsilon_m' + \varepsilon_n' + \cdots)\right\} \quad (8.1.2)$$

1）巻末参考書（12），（15），（23）および J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, W. L. Hase：Chemical Kinetics and Dynamics, 2nd ed., Prentice-Hall（1998）．なお，この本の初版の翻訳は佐藤 伸：化学動力学，東京化学同人（1995）．

ただし，N_1 個および N_2 個の分子はそれぞれ区別できないので，修正因子 $1/(N_1!N_2!)$ を掛けた．上式の和を独立にとると

$$Q = \frac{1}{N_1!N_2!}\sum_{i(\text{state})} e^{-\varepsilon_i/(k_\mathrm{B}T)} \sum_{j(\text{state})} e^{-\varepsilon_j/(k_\mathrm{B}T)} \cdots \sum_{l(\text{state})} e^{-\varepsilon_{l'}/(k_\mathrm{B}T)} \sum_{m(\text{state})} e^{-\varepsilon_{m'}/(k_\mathrm{B}T)} \cdots \tag{8.1.3}$$

この式の右辺の和はそれぞれが分子の分配関数で，その数は N_1 個および N_2 個ずつあるから

$$Q = \frac{1}{N_1!N_2!} {q_1}^{N_1}{q_2}^{N_2} \tag{8.1.4}$$

となる．この式から

$$A = -k_\mathrm{B}T\ln Q = A_1 + A_2 \qquad A_1 = \ln\left(\frac{1}{N_1!}{q_1}^{N_1}\right) \qquad A_2 = \ln\left(\frac{1}{N_2!}{q_2}^{N_2}\right) \tag{8.1.5}$$

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} = -\left(\frac{\partial A_1}{\partial T}\right)_{V,N_1} - \left(\frac{\partial A_2}{\partial T}\right)_{V,N_2} = S_1(T, V, N_1) + S_2(T, V, N_2) \tag{8.1.6}$$

が得られる．単原子理想気体では，S_1, S_2 は (5.2.58) から

$$\left.\begin{aligned} S_1(T, V, N_1) &= N_1 k_\mathrm{B}\left[\ln\left\{\frac{V}{N_1}\left(\frac{2\pi M_1 k_\mathrm{B}T}{h^2}\right)^{3/2}\right\} + \frac{5}{2}\right] \\ S_2(T, V, N_2) &= N_2 k_\mathrm{B}\left[\ln\left\{\frac{V}{N_2}\left(\frac{2\pi M_2 k_\mathrm{B}T}{h^2}\right)^{3/2}\right\} + \frac{5}{2}\right] \end{aligned}\right\} \tag{8.1.7}$$

ただし，分子 1 と 2 の質量を M_1, M_2 とした．

さて，今まで述べた理想混合気体を次の手順でつくるものとする（**図 8.1** 参照）．まず，体積 V の容器に可動の仕切りを入れて二つの部分に分け，理想

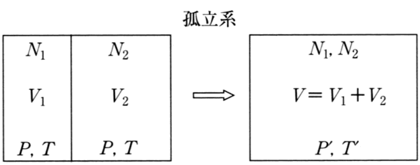


図 8.1 理想気体の混合．$P' = P,\ T' = T$ となる（本文参照）．

気体1(分子数 N_1 個)と2(分子数 N_2 個)を入れる．容器は外部から孤立しているが，容器内の理想気体1と2は仕切りを通してエネルギーを交換できるものとする．平衡状態では仕切りは理想気体1と2の圧力が等しい位置で止まり，両者の温度も等しくなる．そのときの圧力を P，温度を T，各気体の体積とエネルギーをそれぞれ $V_1, V_2 ; E_1, E_2$ とすると，次式が成立する．

$$PV_1 = N_1 k_B T \qquad PV_2 = N_2 k_B T \tag{8.1.8}$$

$$E_1 = \frac{3}{2} N_1 k_B T \qquad E_2 = \frac{3}{2} N_2 k_B T \tag{8.1.9}$$

ただし，理想気体1,2は単原子理想気体とした．次に仕切りを取り去ると気体1と2は自然に拡散して混合気体となる．平衡状態における温度を T' とすると，理想混合気体(各気体は独立に振る舞う)であるから，各気体が容器の壁に与える圧力を P_1, P_2, 各気体のエネルギーを E_1', E_2', とすると

$$P_1 V = N_1 k_B T' \qquad P_2 V = N_2 k_B T' \tag{8.1.10}$$

$$E_1' = \frac{3}{2} N_1 k_B T' \qquad E_2' = \frac{3}{2} N_2 k_B T' \tag{8.1.11}$$

容器は外部から孤立しているから，混合の前後で全エネルギーは不変で

$$E_1 + E_2 = E_1' + E_2' \tag{8.1.12}$$

(8.1.9), (8.1.11), (8.1.12) から

$$T = T' \tag{8.1.13}$$

すなわち，混合の前後で温度は変わらない．混合後容器の壁が受ける全圧を P' とすると，(8.1.10), (8.1.13), (8.1.8) から

$$P' = P_1 + P_2 = \frac{(N_1 + N_2)}{V} k_B T = \frac{N_1 k_B T + N_2 k_B T}{V_1 + V_2} = P \tag{8.1.14}$$

よって，混合に伴って壁の受ける圧力も変わらない．なお，上式は理想気体の分圧の法則を表している．次に混合に伴う気体のエントロピーの変化は，混合後のエントロピーが(8.1.6)で，混合前のエントロピーが $S_1(T, V_1) + S_2(T, V_2)$ で与えられるから

$$\Delta S = \{S_1(T, V, N_1) + S_2(T, V, N_2)\} - \{S_1(T, V_1, N_1) + S_2(T, V_2, N_2)\}$$

$$= N_1 k_B \ln V - N_1 k_B \ln V_1 + N_2 k_B \ln V - N_2 k_B \ln V_2$$

$$= N_1 k_B \ln \frac{V}{V_1} + N_2 k_B \ln \frac{V}{V_2} \tag{8.1.15}$$

$V_1, V_2 < V$ であるから，混合に伴ってエントロピーは増大する．(8.1.15) を**混合のエントロピー**という．

ここで，2 種の気体が同種の場合を考える．このときは上の混合過程に伴ってエントロピーの変化はないはずである．これは，容器の中の適当なところに仕切りを入れても，それを取り去っても何の変化もないのと同じことである．ところが上式によるとエントロピーが変化する．これを**ギブズのパラドックス** (Gibbs' paradox) という．しかし，これは同種の分子が全く区別できないことを考えるとパラドックスではない．実際，同種分子の場合は (8.1.4) は

$$Q = \frac{1}{N!} q^N \qquad N = N_1 + N_2 \tag{8.1.16}$$

となるので

$$\Delta S = S_{1+2}(T, V) - \{S_1(T, V_1) + S_2(T, V_2)\}$$
$$= (N_1 + N_2) k_B \ln \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} - N_1 k_B \ln \frac{V_1}{N_1} - N_2 k_B \ln \frac{V_2}{N_2}$$

(8.1.8) から，$V_1/N_1 = V_2/N_2 = (V_1 + V_2)/(N_1 + N_2)$ が成立するため，$\Delta S = 0$ となる．

上では単原子理想気体の場合を述べたが，一般の理想気体では

$$E(T, V, N) = E_{\text{trans}}(T, V, N) + E_{\text{int}}(T, N) \tag{8.1.17}$$

$$S(T, V, N) = S_{\text{trans}}(T, V, N) + S_{\text{int}}(T, N) \tag{8.1.18}$$

と表される．ただし，$E_{\text{int}}(T, N), S_{\text{int}}(T, N)$ は並進以外の分子の内部自由度 (電子状態，振動，回転) に基づく項である．体積に依存するのは並進による項だけであるから，この節で述べたことは一般の理想気体についても成立することは容易にわかる．

§8.2　平衡定数の分配関数による表現

この節では，気体反応の**平衡定数** (equilibrium constant) を分配関数で表し

て，次節以下の具体的な計算のための一般式をつくる．

化学反応式

$$\nu_A A + \nu_B B = \nu_C C + \nu_D D \tag{8.2.1}$$

を考える．$\nu_A, \nu_B, \nu_C, \nu_D$ はそれぞれ化学種 A, B, C, D の**化学量論係数** (stoichiometric coefficient) である．上の反応は左辺の各項を右辺に移すと

$$0 = \nu_C C + \nu_D D - \nu_A A - \nu_B B \tag{8.2.2}$$

と表される．反応がわずかに進んで，A と B が $\nu_A d\xi, \nu_B d\xi$ 個ずつ減少すれば，C と D は $\nu_C d\xi, \nu_D d\xi$ 個ずつ増加する．すなわち，反応の進行に伴う化学種の数の変化は

$$\frac{dN_A}{-\nu_A} = \frac{dN_B}{-\nu_B} = \frac{dN_C}{\nu_C} = \frac{dN_D}{\nu_D} = d\xi \tag{8.2.3}$$

(8.2.2), (8.2.3) から，一般に反応を

$$0 = \sum_i \nu_i A_i \tag{8.2.4}$$

で表すと，反応の進行に伴う化学種の数の微小変化は

$$dN_i = \nu_i d\xi \tag{8.2.5}$$

ただし，ν_i は反応系では負，生成系では正である．

いま，定温，定積 ($dT = dV = 0$) で上の反応が平衡状態にあるとする．このとき全系のヘルムホルツエネルギーは極小である．よって，平衡からの微小変化 (8.2.5) に対して，(1.6.9) から

$$dA = \sum_i \mu_i dN_i = \sum_i \nu_i \mu_i d\xi = 0 \tag{8.2.6}$$

$$\therefore \sum_i \nu_i \mu_i = 0 \tag{8.2.7}$$

上式で μ_i は平衡状態における化学種 i の化学ポテンシャルである．なお，上式は気相に限らず液相や固相でも一般的に成立する．

ここで，理想混合気体の場合を考える．(8.1.4) を一般化すると，成分 $1, 2, \cdots, i, \cdots$ より成る理想混合気体の分配関数は

$$Q(N_1, N_2, \cdots, N_i, \cdots, T, V) = \prod_i Q(T, V, N_i) \tag{8.2.8}$$

$$= \prod_i \frac{q_i(T, V)^{N_i}}{N_i!} \tag{8.2.9}$$

各気体の化学ポテンシャルは (6.2.6), (6.2.5), (8.2.8) より

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_j(j\neq i)} = -k_B T\left(\frac{\partial \ln Q(T,V,N_i)}{\partial N_i}\right)_{T,V}$$

スターリングの式を使うと，$\ln Q(T,V,N_i) = N_i \ln q_i(T,V) - N_i \ln N_i + N_i$ となるから

$$\mu_i = -k_B T \ln \frac{q_i(T,V)}{N_i} \tag{8.2.10}$$

上式を (8.2.7) に代入すると $\sum_i \nu_i \ln(q_i/N_i) = \ln\prod_i (q_i/N_i)^{\nu_i} = 0$ となるから

$$\prod_i N_i^{\nu_i} = \prod_i q_i^{\nu_i} \tag{8.2.11}$$

理想気体では，q_{trans} 以外は温度のみの関数で，$q(T,V) = q_{\text{trans}}(T,V)a(T) = Vf(T)$ となる (cf. (7.1.7))．また，気体 i の分圧を P_i とすれば，分子密度は

$$\rho_i = \frac{N_i}{V} = \frac{P_i}{k_B T} \tag{8.2.12}$$

と表されるから，(8.2.11) の両辺を $V^{\sum_i \nu_i}$ で割ると，次式が得られ，両辺は T だけの関数となる ($\because\ q_i/V = f_i(T)$)．すなわち

$$\prod_i \rho_i^{\nu_i} = \prod_i (q_i/V)^{\nu_i} \equiv K_c(T) \tag{8.2.13}$$

(8.2.12) を上式に代入すると

$$\prod_i P_i^{\nu_i} = K_c(T)(k_B T)^{\sum_i \nu_i} \equiv K_p(T) \tag{8.2.14}$$

$K_c(T)$ と $K_p(T)$ はそれぞれ**濃度平衡定数**と**圧平衡定数**である．上の二つの式から

$$K_p(T) = \prod_i P_i^{\nu_i} = (k_B T)^{\sum_i \nu_i}\prod_i\left(\frac{q_i}{V}\right)^{\nu_i} \tag{8.2.15}$$

(8.2.13), (8.2.14) を反応 (8.2.1) の場合について書くと

$$\frac{\rho_C{}^{\nu_C}\rho_D{}^{\nu_D}}{\rho_A{}^{\nu_A}\rho_B{}^{\nu_B}} = \frac{(q_C/V)^{\nu_C}(q_D/V)^{\nu_D}}{(q_A/V)^{\nu_A}(q_B/V)^{\nu_B}} = K_c(T) \tag{8.2.16}$$

$$\frac{P_C{}^{\nu_C}P_D{}^{\nu_D}}{P_A{}^{\nu_A}P_B{}^{\nu_B}} = K_c(T)(k_B T)^{\nu_C+\nu_D-\nu_A-\nu_B} = K_p(T) \tag{8.2.17}$$

ところで，(8.2.13), (8.2.15) で用いている分配関数は，前章で導入された

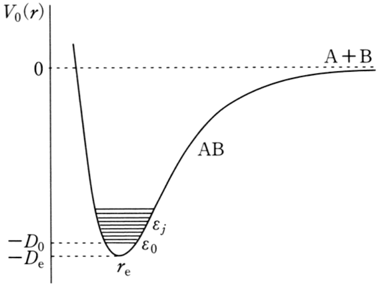


図 8.2 2原子分子のポテンシャルエネルギー．
ε_j は振動回転準位のエネルギー．

もので，エネルギーの0点を互いに無限遠に離れて，静止している基底状態の原子にして計算している．すなわち

$$q = \sum_j g_j \exp\left(\frac{-\varepsilon_j}{k_B T}\right) = g_0 \exp\left(\frac{D_0}{k_B T}\right) + g_1 \exp\left(\frac{-\varepsilon_1}{k_B T}\right) + g_2 \exp\left(\frac{-\varepsilon_2}{k_B T}\right) + \cdots \tag{8.2.18}$$

上式で最低エネルギーは $\varepsilon_0 = -D_0$ である．2原子分子 AB の場合を**図 8.2** に示した．一方，多くの本では，エネルギーの0点を ε_0 におく．この場合の分配関数を q^0 とすると

$$\begin{aligned} q^0 &= g_0 \exp\left(\frac{0}{k_B T}\right) + g_1 \exp\left(\frac{-(\varepsilon_1 + D_0)}{k_B T}\right) + g_2 \exp\left(\frac{-(\varepsilon_2 + D_0)}{k_B T}\right) + \cdots \\ &= \exp\left(\frac{-D_0}{k_B T}\right) q \end{aligned} \tag{8.2.19}$$

上式から $q_i = \exp\{D_{i0}/(k_B T)\} q_i{}^0$ で，これを (8.2.13) に代入すると

$$K_c(T) = \prod_i \left\{ \left(\frac{q_i{}^0}{V}\right)^{\nu_i} \exp\left(\frac{\nu_i D_{i0}}{k_B T}\right) \right\} = \prod_i \left(\frac{q_i{}^0}{V}\right)^{\nu_i} \exp\left(\frac{\sum_i \nu_i D_{i0}}{k_B T}\right)$$

上式で

$$\sum_i \nu_i D_{i0} = -\sum_i \nu_i (-D_{i0}) = -\Delta\varepsilon_0 \tag{8.2.20}$$

とすると

$$K_c(T) = \prod_i \left(\frac{q_i{}^0}{V}\right)^{\nu_i} \exp\left(\frac{-\Delta\varepsilon_0}{k_B T}\right) = \prod_i \left(\frac{q_i{}^0}{V}\right)^{\nu_i} \exp\left(\frac{-\Delta E(0)}{RT}\right) \quad (8.2.21)$$

上式で $\Delta\varepsilon_0$ は反応に伴う 0 点エネルギーの変化である．また $\Delta E(0) = N_A \Delta\varepsilon_0$ は 0 K での反応に伴う内部エネルギーの変化である[1)]．なお，(8.2.13) で $\Delta\varepsilon_0 = 0$ となっている理由は，個々の分子（または原子）のエネルギーの 0 点を基底状態で静止している原子にしているから，反応系と生成系でエネルギーの 0 点が変わらないからである．

§8.3　平衡定数の計算

前節の一般式 (8.2.4) を用いて，この節ではいくつかの代表的な反応の平衡定数を計算する．

(a) 異性体の平衡

まず，異性体 A, B 間の平衡

$$\mathrm{A} \rightleftharpoons \mathrm{B} \quad (8.3.1)$$

を取り上げる．定積反応では，(8.2.12), (8.2.13) より

$$K_c(T) = \frac{N_B}{N_A} = \frac{q_B}{q_A} = \frac{\sum_{i(\mathrm{state})} \exp\{-\varepsilon_i^B/(k_B T)\}}{\sum_{j(\mathrm{state})} \exp\{-\varepsilon_j^A/(k_B T)\}} \quad (8.3.2)$$

いま，A, B のエネルギー準位が**図 8.3** のようになっている場合を考える．すなわち，A の 0 点エネルギー ε_0^A が B のそれ ε_0^B より低く，A の準位間隔が B のそれより広い場合である[2)]．この場合，A + B の系において，低温では低い A 準位の寄与が大きいので，(8.3.2) において $q_A > q_B$ となり，$N_A > N_B$ である（$T \to 0$ では $N_A : N_B = 1:0$），温度が上がるにつれ，B の準位も寄与するようになるが，B の準位間隔が密であるから $q_A < q_B$，すなわち $N_A < N_B$ となる

---

1) $H(T) = E(T) + Nk_B T, A(T) = E(T) - TS(T), G(T) = H(T) - TS(T)$ であるから，次式が成立する．

$$\Delta E(0) = \Delta H(0) = \Delta A(0) = \Delta G(0)$$

2) 2 原子分子の例では，A の原子間力が B のそれより大きい場合 $D_{0A} > D_{0B}, \hbar\omega_A > \hbar\omega_B$, $I_A < I_B$ ($\because r_{eA} < r_{eB}$) であるから，振動と回転の準位が図 8.3 のようになる．なお，$M_A = M_B$ であるから，並進準位は変わらない．

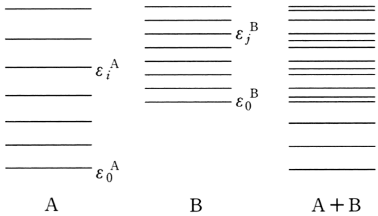


図 8.3　異性体 A, B と A＋B のエネルギー準位

(B の準位間隔が A の半分の場合，$T \to \infty$ で $N_A : N_B = 1 : 2$)．以上のことは，低温では，平衡は A と B のエネルギー差に支配されるが，高温になるとエントロピー効果 (A, B 各準位へのエネルギーの配分の寄与) が平衡を左右するようになる，と言い換えることができる．実際，定温では (8.2.6) の条件は $dA = dE - TdS = 0$ と書けるので，低温では dE が，高温では dS が平衡を支配するのである．

(b) 2 量体の生成

反応

$$2\mathrm{Na(g)} \rightleftharpoons \mathrm{Na_2(g)} \tag{8.3.3}$$

の圧平衡定数は (8.2.15) より

$$K_p(T) = \frac{P_{\mathrm{Na_2}}}{P_{\mathrm{Na}}{}^2} = (k_B T)^{-1} \frac{(q_{\mathrm{Na_2}}/V)}{(q_{\mathrm{Na}}/V)^2} \tag{8.3.4}$$

(7.1.7), (7.1.11) より

$$q_{\mathrm{Na}}(T, V) = 2V\left(\frac{2\pi M_{\mathrm{Na}} k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \tag{8.3.5}$$

ただし，アルカリ原子では (7.1.11) の第 1 項だけで十分で (表 7.1)，また $g_{0(\mathrm{elec})} = 2$ を考慮した．$\mathrm{Na_2}$ では，$q = q_{\mathrm{trans}} q_{\mathrm{rot}} q_{\mathrm{vib}} q_{\mathrm{elec}}$ であるから，(7.1.7), (7.2.31), (7.2.54), (7.2.1) より

$$q_{\mathrm{Na_2}}(T, V) = V\left(\frac{2\pi M_{\mathrm{Na_2}} k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \frac{T}{2\theta_{\mathrm{rot}}} \frac{\exp(-\theta_{\mathrm{vib}}/(2T))}{1-\exp(-\theta_{\mathrm{vib}}/T)} g_{0(\mathrm{elec})} \exp\left(\frac{D_e}{k_B T}\right)$$

上式で $\exp(-\theta_{\mathrm{vib}}/(2T)) \cdot \exp(D_e/(k_B T)) = \exp(-\hbar\omega_e/(2k_B T)) \cdot \exp(D_e/(k_B T)) =$

$\exp(D_0/(k_B T))$，$g_{0(\mathrm{elec})}=1$ であるから

$$q_{\mathrm{Na_2}}(T,V)=V\left(\frac{2\pi M_{\mathrm{Na_2}}k_B T}{h^2}\right)^{3/2}\frac{T}{2\theta_{\mathrm{rot}}}\frac{1}{1-\exp(-\theta_{\mathrm{vib}}/T)}\exp\left(\frac{D_0}{k_B T}\right) \tag{8.3.6}$$

1200 K で平衡定数を計算する．(8.3.5), (8.3.6)，表 7.3 および表 7.4 のデータより

$$\frac{q_{\mathrm{Na}}(1200\,\mathrm{K},V)}{V}=1.72\times10^{33}\,\mathrm{m^{-3}}\qquad\frac{q_{\mathrm{Na_2}}(1200\,\mathrm{K},V)}{V}=5.15\times10^{40}\,\mathrm{m^{-3}}$$

これらの値を (8.3.4) に代入して，$K_p(1200\,\mathrm{K})=0.11\,\mathrm{bar^{-1}}$ が得られる（実際の数値計算については次の例題参照）なお，実験値は $0.10\,\mathrm{bar^{-1}}$ である．また，900 K, 1000 K および 1100 K における K_p の計算値は $1.40\,\mathrm{bar^{-1}}$, $0.50\,\mathrm{bar^{-1}}$, $0.21\,\mathrm{bar^{-1}}$，対応する実験値は $1.30\,\mathrm{bar^{-1}}$, $0.46\,\mathrm{bar^{-1}}$, $0.21\,\mathrm{bar^{-1}}$ である．

［**例題 8.1**］　1200 K における反応 (8.3.3) の圧平衡定数を求めよ．

［**解**］　(8.3.5) より

$$\frac{q_{\mathrm{Na}}(1200\,\mathrm{K},V)}{V}$$
$$=2\times\left[\frac{2\times3.142\times\{22.99\times10^{-3}/(6.022\times10^{23})\}\times1.381\times10^{-23}\times1200}{(6.626\times10^{-34})^2}\right]^{3/2}\mathrm{m^{-3}}$$
$$=1.72\times10^{33}\,\mathrm{m^{-3}}$$

上と同様に計算して，(8.3.6) の並進項は $2.437\times10^{33}\,V$ である．この値と表 7.3，表 7.4 のデータを (8.3.6) に代入して

$$\frac{q_{\mathrm{Na_2}}(1200\,\mathrm{K},V)}{V}$$
$$=2.437\times10^{33}\times\frac{1200}{2\times0.2318}\times\frac{1}{1-\exp(-229/1200)}\times\exp\left(\frac{72.4\times1.661\times10^{-21}}{1.381\times10^{-23}\times1200}\right)\mathrm{m^{-3}}$$
$$=5.15\times10^{40}\,\mathrm{m^{-3}}$$

上の計算値を (8.3.4) に入れて

$$K_p(1200\,\mathrm{K})=(1.381\times10^{-23}\times1200\,\mathrm{J})^{-1}\times\frac{5.15\times10^{40}}{(1.72\times10^{33})^2}\,\mathrm{m^3}$$
$$=1.05\times10^{-6}\,(\mathrm{J\,m^{-3}})^{-1}=1.05\times10^{-6}\times10^{-5}\,\mathrm{bar^{-1}}\cong0.11\,\mathrm{bar^{-1}}$$

ただし，$1\,\mathrm{bar}=10^5\,\mathrm{Pa}=10^5\,\mathrm{J\,m^{-3}}$ を用いた．

(c) 同位体の交換反応

例として，反応

$$^{16}O_2 + {}^{18}O_2 \rightleftarrows 2\,{}^{16}O^{18}O \tag{8.3.7}$$

を取り上げる．反応に関与する各分子は核の質量が異なっているだけで，核の電荷や電子数は変わらない．したがってボルン-オッペンハイマー近似により，核の運動と電子の運動を分離して考えると，核間ポテンシャルの形は同じである．よって，平衡核間距離 r_e，結合エネルギー D_e，力の定数 k_e は各分子で共通である．(8.3.7) では，反応の前後で分子数が変わらないので，(8.2.15) から

$$K(T) = K_p(T) = K_c(T) = \frac{P^2(^{16}O^{18}O)}{P(^{16}O_2)\,P(^{18}O_2)} = \frac{q^2(^{16}O^{18}O)}{q(^{16}O_2)\,q(^{18}O_2)} \tag{8.3.8}$$

上式で

$$q = q_{\rm trans}q_{\rm rot}q_{\rm vib}q_{\rm elec}$$

であるから

$$K = K_{\rm trans}K_{\rm rot}K_{\rm vib}K_{\rm elec} \tag{8.3.9}$$

とすることができる．ここで (7.1.7) より

$$\begin{aligned} K_{\rm trans} &= \frac{{q_{\rm trans}}^2(^{16}O^{18}O)}{q_{\rm trans}(^{16}O_2)q_{\rm trans}(^{18}O_2)} = \left(\frac{M^2(^{16}O^{18}O)}{M(^{16}O_2)M(^{18}O_2)}\right)^{3/2} \\ &= \left(\frac{34^2}{32\cdot 36}\right)^{3/2} = 1.0052 \end{aligned} \tag{8.3.10}$$

同様に，(7.2.31) より

$$K_{\rm rot} = \frac{\sigma(^{16}O_2)\sigma(^{18}O_2)}{\sigma^2(^{16}O^{18}O)}\,\frac{I^2(^{16}O^{18}O)}{I(^{16}O_2)\,I(^{18}O_2)} = \frac{\sigma(^{16}O_2)\,\sigma(^{18}O_2)}{\sigma^2(^{16}O^{18}O)}\,\frac{\mu^2(^{16}O^{18}O)}{\mu(^{16}O_2)\,\mu(^{18}O_2)} \tag{8.3.11}$$

上式の変形では，$I = \mu {r_e}^2$ で，また r_e は各分子で共通であることを用いた．(2.2.22) で μ を求め，上式に代入すると

$$K_{\rm rot} = \frac{2\times 2}{1^2}\times\frac{8.47059^2}{8\times 9} = 4\times 0.9965 \tag{8.3.12}$$

(7.2.54) より

$$K_{\text{vib}}(T) = \frac{\{1-\exp(-\theta_{\text{vib}}(^{16}\text{O}_2)/T)\}\{1-\exp(-\theta_{\text{vib}}(^{18}\text{O}_2)/T)\}}{\{1-\exp(-\theta_{\text{vib}}(^{16}\text{O}^{18}\text{O})/T)\}^2}$$
$$\times \frac{\exp\{-\theta_{\text{vib}}(^{16}\text{O}^{18}\text{O})/(2T)\}^2}{\exp\{-\theta_{\text{vib}}(^{16}\text{O}_2)/(2T)\}\exp\{-\theta_{\text{vib}}(^{18}\text{O}_2)/(2T)\}} \tag{8.3.13}$$

上式において，表7.3より

$$\theta_{\text{vib}}(^{16}\text{O}_2) = 2274\text{ K}$$

である．また，(7.2.10), (7.2.53) より $\theta_{\text{vib}} \propto \sqrt{k_e/\mu}$ で，k_e は各分子で共通であるから

$$\theta_{\text{vib}}(^{18}\text{O}_2) = \sqrt{\frac{\mu(^{16}\text{O}_2)}{\mu(^{18}\text{O}_2)}}\,\theta_{\text{vib}}(^{16}\text{O}_2) = \sqrt{\frac{8}{9}} \times 2274\text{ K} = 2143.9\text{ K}$$

$$\theta_{\text{vib}}(^{16}\text{O}^{18}\text{O}) = \sqrt{\frac{\mu(^{16}\text{O}_2)}{\mu(^{16}\text{O}^{18}\text{O})}}\,\theta_{\text{vib}}(^{16}\text{O}_2) = \sqrt{\frac{8}{8.47059}} \times 2274\text{ K} = 2209.9\text{ K}$$

最後に (7.2.14) より，各分子で D_e，$g_{0(\text{elec})}(=3)$ は共通であるから

$$K_{\text{elec}} = 1 \tag{8.3.14}$$

(8.3.9) ～ (8.3.14) から

$$K(T) = 4 \times 1.0017 K_{\text{vib}}(T) \tag{8.3.15}$$

$$K_{\text{vib}}(T) = \frac{\{1-\exp(-2274/T)\}\{1-\exp(-2144/T)\}}{\{1-\exp(-2210/T)\}^2}\exp(-0.95/T) \tag{8.3.16}$$

$K_{\text{vib}}(T)$ の温度変化を**表 8.1** の第 2 列に示す．100 K 以上ではほぼ 1 とみなすことができる．この場合，$K(T)$ の値はほぼ 4 で，回転の対称数 $\sigma(^{16}\text{O}_2)\sigma(^{18}\text{O}_2)/\sigma^2(^{16}\text{O}^{18}\text{O})$ の項で説明できる．上の例は二つの同位体 ^{16}O と ^{18}O の質量数が近い場合である．

表 8.1　$K_{\text{vib}}(T)$ の温度変化

T/K	$K_{\text{vib}}(T)$	
	$^{16}\text{O}_2 + {}^{18}\text{O}_2 \rightleftarrows {}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	$\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftarrows \text{HD}$
50	0.9810	0.2061
100	0.9905	0.4540
500	0.9978	0.8538
1000	0.9982	0.9196

$$\mathrm{H_2 + D_2 \rightleftarrows HD} \tag{8.3.17}$$

では

$$K(T) = 4 \times 1.0607 K_{\mathrm{vib}}(T) \tag{8.3.18}$$[1]

となるが，$K_{\mathrm{vib}}(T)$ は表8.1の第3列のようになり，温度とともにかなり変わる．

(d) 水の生成反応

$$\mathrm{H_2} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2} \rightleftarrows \mathrm{H_2O} \tag{8.3.19}$$

では，(8.2.15) から

$$K_p(T) = (k_\mathrm{B}T)^{-1/2} \frac{(q_{\mathrm{H_2O}}/V)}{(q_{\mathrm{H_2}}/V)(q_{\mathrm{O_2}}/V)^{1/2}} \tag{8.3.20}$$

(7.1.7), (7.2.31), (7.2.54), (7.2.1) より

$$\frac{q_{\mathrm{H_2}}}{V} = \left(\frac{2\pi M_{\mathrm{H_2}} k_\mathrm{B} T}{h^2}\right)^{3/2} \frac{T}{2\theta_{\mathrm{rot}}(\mathrm{H_2})} \cdot \frac{1}{1-\exp(-\theta_{\mathrm{vib}}(\mathrm{H_2})/T)} \cdot \exp\left(\frac{D_0(\mathrm{H_2})}{k_\mathrm{B}T}\right) \tag{8.3.21}$$[1]

$$\frac{q_{\mathrm{O_2}}}{V} = \left(\frac{2\pi M_{\mathrm{O_2}} k_\mathrm{B} T}{h^2}\right)^{3/2} \frac{T}{2\theta_{\mathrm{rot}}(\mathrm{O_2})} \cdot \frac{1}{1-\exp(-\theta_{\mathrm{vib}}(\mathrm{O_2})/T)} \cdot 3\exp\left(\frac{D_0(\mathrm{O_2})}{k_\mathrm{B}T}\right) \tag{8.3.22}$$

ただし O_2 では $g_{0(\mathrm{elec})} = 3$ を考慮した．また，(7.1.7), (7.3.17), (7.3.33), (7.2.1)から

$$\frac{q_{\mathrm{H_2O}}}{V} = \left(\frac{2\pi M_{\mathrm{H_2O}} k_\mathrm{B} T}{h^2}\right)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{T^3}{\theta_{\mathrm{rotA}}(\mathrm{H_2O})\,\theta_{\mathrm{rotB}}(\mathrm{H_2O})\,\theta_{\mathrm{rotC}}(\mathrm{H_2O})}\right)^{1/2}$$

$$\times \prod_{i=1}^{3} \frac{1}{1-\exp(-\theta_{\mathrm{vib}\,i}(\mathrm{H_2O})/T)} \cdot \exp\left(\frac{D_0(\mathrm{H_2O})}{k_\mathrm{B}T}\right) \tag{8.3.23}$$

ただし，$\sigma(\mathrm{H_2O}) = 2$ とした．以上の諸式に表7.3，表7.4および表7.7のデータを用いて計算すると，1000 K で

$$\frac{q_{\mathrm{H_2}}}{V} = (1.7010 \times 10^{31}) \cdot (5.7110) \cdot (1.0018) \cdot (3.7165 \times 10^{22}) = 3.617 \times 10^{54}\ \mathrm{m^{-3}}$$

---

1) 回転の分配関数は (7.2.31) で計算した．

$$\frac{q_{O_2}}{V} = (1.0757\times10^{33})\cdot(240.50)\cdot(1.1147)\cdot(1.8181\times10^{26}) = 5.243\times10^{61}\ \mathrm{m}^{-3}$$

$$\frac{q_{H_2O}}{V} = (4.5442\times10^{32})\cdot(263.22)\cdot(1.1111)\cdot(8.6520\times10^{47}) = 1.158\times10^{83}\ \mathrm{m}^{-3}$$

$$K_p(T) = 3.761\times10^{7}\ \mathrm{J}^{-1/2}\,\mathrm{m}^{3/2} = 1.190\times10^{10}\ \mathrm{bar}^{-1/2}$$

$$\log(K_p/\mathrm{bar}^{-1/2}) = 10.08 \qquad (\log\text{ は常用対数})$$

ただし，$1\ \mathrm{bar}^{-1/2}=(10^5)^{-1/2}\ \mathrm{J}^{-1/2}\,\mathrm{m}^{3/2}=(1/316.23)\ \mathrm{J}^{-1/2}\,\mathrm{m}^{3/2}$ を用いた[1]．同様な計算を 298.15 K, 500 K および 1500 K で行った結果を表 8.2 の 3 列目に示す（298.15 K で水は気体とする）．ただし $K_p/\mathrm{bar}^{-1/2}$ は以下で説明するように $K_p^{\ominus}$ で示してある．

ここで，上の計算値を熱力学データから得られる K_p の値と比較しておこう．熱力学では，理想混合気体の化学ポテンシャルは (1.6.28)

$$\mu_i(T,P_i) = \mu_i^{\ominus}(T) + RT\ln(P_i/P^{\ominus}) \qquad (8.3.24)$$

で表される．ただし，$P^{\ominus}$ は標準状態の圧力，$\mu_i^{\ominus}(T)$は純粋な理想気体 i の標準状態における化学ポテンシャル（1 mol 当たりのギブズエネルギー），$\mu_i^{\ominus}(T)=\mu_i(T,P^{\ominus})$ である．

(8.3.24) を (8.2.7) に代入して変形すると[2]，次式が得られる．

$$\Delta G^{\ominus} = -RT\ln K_p^{\ominus} \qquad (8.3.25)$$

表 8.2 水（気体）の生成反応の数値

T/K	calc.		熱力学データより[a]	
	$\Delta G_f^{\ominus}$/kJ mol^{-1}	$\log K_p^{\ominus}$	$\Delta G_f^{\ominus}$/kJ mol^{-1}	$\log K_p^{\ominus}$
298.15	−228.81	40.09	−228.582	40.046
500	−219.31	22.91	−219.050	22.884
1000	−192.89	10.08	−192.603	10.060
1500	−164.70	5.74	−164.429	5.726

a) D. R. Lide ed.：CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th ed., Tayler and Francis (2009–2010).

1) $1\ \mathrm{bar}=10^5\ \mathrm{Pa}=10^5\ \mathrm{J\,m^{-3}}$.

2) (8.3.24) は (8.2.10) の場合と異なり，mol 単位で表した化学ポテンシャル（1 mol 当たりのギブズエネルギー）であるが，(8.2.7) はそのまま成立する．

ただし

$$\Delta G^{\ominus} = \sum_i \nu_i \mu_i^{\ominus}(T) \tag{8.3.26}$$

$$K_p^{\ominus} = \prod_i (P_i/P^{\ominus}) \tag{8.3.27}$$

$\Delta G^{\ominus}$ は標準状態 $(P = P^{\ominus})$ にある反応系の物質が，反応式にしたがって，標準状態 $(P = P^{\ominus})$ にある生成系の物質に変化するときのギブズエネルギー変化である．通常，$P^{\ominus} = 1\,\mathrm{bar}$ とするので，(8.3.26) と (8.3.27) は次のように書ける．

$$\Delta G^{\ominus} = \sum_i \nu_i \mu_i (T, 1\,\mathrm{bar}) \qquad K_p^{\ominus} = \prod_i (P_i/\mathrm{bar})^{\nu_i} = K_p \cdot (\mathrm{bar})^{\sum_i \nu_i} \tag{8.3.28}$$

したがって，$K_p^{\ominus}$ は無名数である．熱力学では膨大な物質について，標準生成ギブズエネルギー $\Delta G_{\mathrm{f}}^{\ominus}$ が表になっており

$$\Delta G^{\ominus} = \sum_i \nu_i G_{\mathrm{f}\,i}^{\ominus} \tag{8.3.29}$$

から $\Delta G^{\ominus}$ を求め，(8.3.25) から $K_p^{\ominus}$ を得る．反応 (8.3.19) の場合

$$\Delta G^{\ominus} = G_{\mathrm{f}}^{\ominus}(\mathrm{H_2O}) - G_{\mathrm{f}}^{\ominus}(\mathrm{H_2}) - \frac{1}{2} G_{\mathrm{f}}^{\ominus}(\mathrm{O_2}) = \Delta G_{\mathrm{f}}^{\ominus}(\mathrm{H_2O})$$ [1)]

となり，熱力学データからの $\Delta G_{\mathrm{f}}^{\ominus}(\mathrm{H_2O}, 298) = -228.58\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ を用いると，25℃ で $\log K_p^{\ominus} = 40.05$ が得られる．

$G_{\mathrm{f}}^{\ominus}(\mathrm{H_2O})$ とそれから求めた $\log K_p^{\ominus} = \log(K_p/\mathrm{bar}^{-1/2})$ を**表 8.2** の第 4 列と 5 列に示す．表から，計算値と熱力学データからの値がよく一致していることがわかる．表の $\log K_p^{\ominus}$ の計算値は (8.3.20) に数値を当てはめて直接計算したものであるが，熱力学の場合と同様に，$\Delta G_{\mathrm{f}}^{\ominus}(\mathrm{H_2O})$ の計算値から (8.3.25) を用いて間接的に $\log K_p^{\ominus}$ を計算することもできる．表 8.2 の第 2 列は §7.5 で述べた方法で求めた $\Delta G_{\mathrm{f}}^{\ominus}(\mathrm{H_2O})$ の計算値である．これから求めた $\log K_p^{\ominus}$ の値はもちろん (8.3.20) による計算値（表の第 3 列）と一致する．

---

1) 標準生成ギブズエネルギーの定義により，$G_{\mathrm{f}}^{\ominus}(\mathrm{H_2}) = G_{\mathrm{f}}^{\ominus}(\mathrm{O_2}) = 0$ である（p. 175）．

問　題

8.1　反応 $H \rightleftarrows H^+ + e^-$ の平衡定数を計算し，原子密度 $\rho_H{}^0 = 0.01\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ の水素原子気体の 10000 K におけるイオン化率 α を求めよ．ただし，H のイオン化エネルギーは 13.606 eV，$\alpha \ll 1$ としてよい．

8.2　表 7.3 と表 7.4 のデータを用いて，反応 $H_2 \rightleftarrows 2H$ の平衡定数を計算し，分子密度 $\rho_{H_2}{}^0 = 0.01\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ の水素分子気体の 2000 K における解離度 α を求めよ．ただし，$\alpha \ll 1$ としてよい．

8.3　表 7.3，7.4 および 7.7 のデータを用いて，反応 $CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$ の 900 K および 1200 K における圧平衡定数を求めよ．なお，対応する実験値は 0.46 と 1.37 である．

9　非理想気体

厳密には，理想気体の状態方程式は気体分子の大きさと分子間の相互作用が無視できるとき，すなわち，気体が希薄になった極限で成立する．この章では気体分子間にはたらくポテンシャルを導入して，非理想気体（実在気体）の分配関数を求め，理想気体から非理想気体へ移ったときのずれの効果を論じる．

§9.1　分子間の相互作用

理想気体の状態方程式 $PV = Nk_{\mathrm{B}}T$ は次のように書ける．

$$\frac{PV}{Nk_{\mathrm{B}}T} = 1 \tag{9.1.1}$$

非理想気体では分子間に相互作用があるので，上式からのずれが生じる．しかし，このずれは分子密度 N/V が小さくなると次第に小さくなり，$N/V \to 0$ の極限で上式が成立する．そこで，非理想気体の状態方程式を分子密度で展開して

$$\frac{PV}{Nk_{\mathrm{B}}T} = 1 + \left(\frac{N}{V}\right)B(T) + \left(\frac{N}{V}\right)^2 C(T) + \left(\frac{N}{V}\right)^3 D(T) + \cdots \tag{9.1.2}$$

とする．この展開を**ビリアル展開**（virial expansion），$B(T), C(T), D(T), \cdots$ をそれぞれ，第 2，第 3，第 4，… **ビリアル係数**（virial coefficient）という．

ビリアル係数は分子間の相互作用により決定されるので，次に分子間の相互作用ポテンシャルについて述べる．希ガス原子のように，電気的に中性で偏極のない分子間にはたらく引力のポテンシャルは，分子間距離を r として，一般に次式で表される．

$$v_1(r) = -\frac{a}{r^6} - \frac{b}{r^8} - \frac{c}{r^{10}} \tag{9.1.3}$$

このポテンシャルは，量子力学により求められたもので，その解釈は次のよう

になる．

無極性の分子間でも，一方の分子中の電子の電荷分布に揺らぎが起こって，一時的に多重極子 (双極子，4 重極子，8 重極子など) が生じ，それが他方の分子に多重極子を誘起して，その結果，多重極子－多重極子相互作用によって引力がはたらく．そして，上式の左辺の第 1～3 項はそれぞれ誘起効果に基づく双極子－双極子，双極子－4 重極子，4 重極子－4 重極子相互作用に相当する[1)]．

次に斥力のポテンシャルは，クーロン力による核間反発に加えて，次の量子効果に基づく．それは，分子同士が近づいてきて電子の波動関数が重なるようになると，パウリの原理によって，電子同士が同じ空間を占めることができなくなり，電子はより高いエネルギー準位に移る．このエネルギーの上昇が斥力の原因になる．斥力ポテンシャルは分子間距離が近くなると急激に増加する．経験式として

$$v_2(r) = \frac{d}{r^n} \qquad n = 8, 9, 10 \text{ または } 12 \tag{9.1.4}$$

が使われる．引力と斥力のポテンシャルを合わせたものとして，(9.1.3) の第 1 項と (9.1.4) の $n = 12$ の項を組み合わせたものが，次のレナード-ジョーンズ (Lennard-Jones) の 6-12 ポテンシャルである．

$$v(r) = \frac{\alpha}{r^{12}} - \frac{\beta}{r^6} \tag{9.1.5}$$

この式はポテンシャルが 0 となる分子間隔 d，または極小値 $-\varepsilon_0$ を与える分子間隔 r_0 を用いて次のように表すことができる (**図 9.1(a)**，［例題 9.1］参照)．

$$v(r) = 4\varepsilon_0\left\{\left(\frac{d}{r}\right)^{12} - \left(\frac{d}{r}\right)^6\right\} \qquad \text{または} \qquad v(r) = \varepsilon_0\left\{\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{r_0}{r}\right)^6\right\} \tag{9.1.6}$$

---

1) 永久多重極子同士の相互作用は誘起された多重極子の場合と距離依存性が異なり，引力がより遠くまで及ぶ．永久双極子をもつ分子同士の相互作用エネルギーは $1/r^3$ に比例する．この相互作用エネルギーは双極子－4 重極子間では $1/r^4$ に，4 重極子－4 重極子間では $1/r^5$ に比例する．

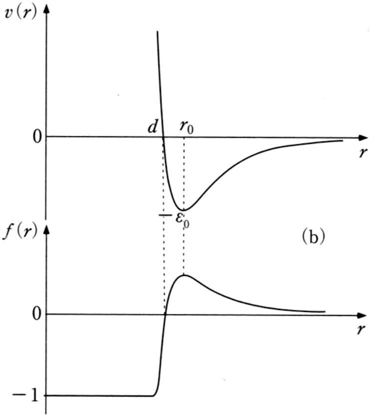


図 9.1　(a) レナード-ジョーンズのポテンシャル $v(r)$, (b) $f = 1 - e^{-v(r)/(k_B T)}$

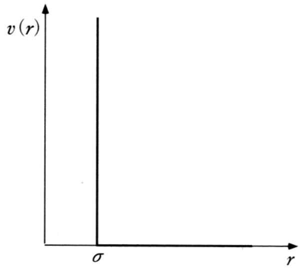


図 9.2　剛体球のポテンシャル

なお, $d = 2^{-1/6} r_0 \cong 0.89 r_0$ である ((9.1.11) 参照).

上式の第 1 項の斥力は分子間隔が小さくなると急に大きくなるので, 分子を剛体球のように考えて, 剛体球がふれ合う距離 (球の直径 σ) で突然無限大になるポテンシャルを使う場合もある (**図 9.2**).

[**例題 9.1**]　(9.1.5) から (9.1.6) を導け.

[**解**]　本文の条件を (9.1.5) に用いて

$$\frac{\alpha}{d^{12}} - \frac{\beta}{d^6} = 0 \tag{9.1.7}$$

$$\frac{12\alpha}{{r_0}^{13}} - \frac{6\beta}{{r_0}^7} = 0 \tag{9.1.8}$$

(9.1.7), (9.1.8) より

$$\alpha = d^6 \beta \qquad \text{または} \qquad \beta = d^{-6}\alpha \tag{9.1.9}$$

$${r_0}^6 = 2(\alpha/\beta) \tag{9.1.10}$$

これらの式から

$$r_0 = 2^{1/6} d \tag{9.1.11}$$

よって, (9.1.5) から

$$-\varepsilon_0 = \frac{\alpha}{{r_0}^{12}} - \frac{\beta}{{r_0}^6} = \frac{\alpha}{2^2 d^{12}} - \frac{\beta}{2d^6} \tag{9.1.12}$$

この式を変形して，(9.1.9) を用いると

$$4\varepsilon_0 d^{12} = -\alpha + 2\beta d^6 = -\alpha + 2\alpha = \alpha \qquad 4\varepsilon_0 d^6 = -\alpha/d^6 + 2\beta = -\beta + 2\beta = \beta$$

この結果を (9.1.5) に代入して

$$v(r) = 4\,\varepsilon_0 \left\{ \left(\frac{d}{r}\right)^{12} - \left(\frac{d}{r}\right)^{6} \right\}$$

上式に (9.1.11) を用いて

$$v(r) = \varepsilon_0 \left\{ \left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{r_0}{r}\right)^{6} \right\}$$

§9.2 分配関数

非理想気体においても，個々の分子の内部エネルギー (回転，振動および電子状態のエネルギー) は並進運動のエネルギーと分離できて別の分布関数として扱うことができる．並進のエネルギーは，運動エネルギーを K，分子間のポテンシャルエネルギーを U として，U を 2 分子間のポテンシャル (2 体ポテンシャル) の和 $\sum_{i<j}^{N} v(r_{ij})$ で表すと

$$H_{\mathrm{trans}} = K + U = \sum_{i=1}^{N} \frac{\boldsymbol{p}_i{}^2}{2M} + \sum_{i<j}^{N} v(r_{ij}) \tag{9.2.1}$$

ポテンシャルがある場合も並進エネルギー準位の間隔は十分小さいと考えられるので，分配関数を古典論で計算する．$d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{p} = d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{p}_1 d\boldsymbol{r}_2 d\boldsymbol{p}_2 \cdots d\boldsymbol{r}_N d\boldsymbol{p}_N$ とすると

$$\begin{aligned} Q_{\mathrm{trans}} &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int \exp\left\{ -\frac{K+U}{k_{\mathrm{B}}T} \right\} d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{p} \\ &= \left(\frac{1}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} -\frac{\boldsymbol{p}_1{}^2}{2Mk_{\mathrm{B}}T}\, dp_{1x}dp_{1y}dp_{1z} \right)^{N} \Omega \\ &= \left(\frac{2\pi M k_{\mathrm{B}} T}{h^2} \right)^{3N/2} \Omega \qquad (\text{cf. } (5.2.64)) \end{aligned} \tag{9.2.2}$$

$$\Omega \equiv \frac{1}{N!} \int \exp\left(-\frac{\sum_{i<j} v(r_{ij})}{k_{\mathrm{B}}T} \right) d\boldsymbol{r} \tag{9.2.3}$$

Ω の積分は気体の容器 (体積 V) の中で行われる．以下，Ω の計算が本節の主題である．

いま

$$f(r) = e^{-v(r)/(k_B T)} - 1 \tag{9.2.4}$$

とおく．$r \to 0$ のとき，$v(r) \to \infty$ であるから $f \to -1$ になり，$r \to \infty$ のとき，$v(r) \to 0$ であるから $f \to 0$ になる．$f(r)$ の r 依存性を**図 9.1 (b)** に示す．

$$f_{ij} = f(r_{ij}) \tag{9.2.5}$$

とおくと，(9.2.3) は次のようになる

$$\begin{aligned}\Omega &= \frac{1}{N!}\int \prod_{i<j}(1+f_{ij})\,d\boldsymbol{r} \\ &= \frac{1}{N!}\int \Big(1 + \sum_{i<j} f_{ij} + \sum_{i<j \neq k<l}\sum f_{ij}f_{kl} + \sum_{i<j \neq k<l \neq m<n}\sum\sum f_{ij}f_{kl}f_{mn} + \cdots\Big)\,d\boldsymbol{r}\end{aligned} \tag{9.2.6}$$

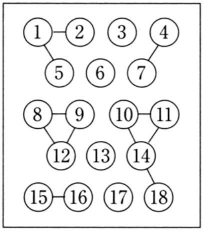


図 9.3　$\prod_{i<j}(1+f_{ij})$ のいくつかの展開項のグラフ（$N=18$ の場合）

上式で右辺（　）内の第 3 項の $\sum_{i<j \neq k<l}\sum$ は，$f_{12}f_{12}$ のように同じ分子対の積は和の中に含まれていないことを意味する（$f_{12}f_{34}$ はもちろん，$f_{12}f_{23}$ なども和に含まれる）．第 4 項以下についても同様である．上の展開式中の一つの積は，例えば，$N=18$ の場合，**図 9.3** のようにグラフ化できる．このグラフでは，N 個の分子を番号をつけた円で表す．そして，積中に f_{ij} があると円 i と j を線で結ぶ．図 9.3 のグラフは積 $f_{12}f_{15}, f_{47}, f_{89}f_{8,12}f_{9,12}, f_{10,11}f_{10,14}f_{11,14}f_{14,18}, f_{15,16}$ の場合である[1)]．図において，他の分子と結ばれていない独立な分子，3, 6, 13, 17 をそれぞれ 1 分子クラスターという．また，分子対 4, 7 と 15, 16 は 2 個の分子が線で結ばれているので 2 分子クラスター，分子団 1, 2, 5 と 8, 9, 12 は 3 個の分子同士が（間接にまたは直接に）連結されているので 3 分子クラスター，同様に，分子団 10, 11, 14, 18 を 4 分子クラスターという．クラスターは 1 分子クラスターから N 分子クラスター（すべての分子が連結されたもの）まである．(9.2.6) の右辺は，1～N 分子クラスタ

1）添字が 2 桁になる場合は間にコンマを入れた．

ーを含む可能なあらゆるグラフの和に関連づけられる．

2 分子 i，j 間のポテンシャルは r の増加とともに急に減少するので，分子 i のポテンシャルが他の分子に有効にはたらく領域は極めて小さい．分子 i を中心とする，この領域の体積を v_0 とする．分子 1 個が占める平均の体積は V/N である．いま，$v_0 \ll V/N$ ならば，分子 i の有効ポテンシャルの領域 v_0 に同時に 2 個以上の他の分子が存在する確率は極めて小さい．したがって，$v_0 \ll V/N$ が成り立つような気体（高圧でない気体）を考えることにして，(9.2.6) において 3 分子以上のクラスターの項は無視することにする．このとき，(9.2.6) は 1 分子クラスターと 2 分子クラスターから成り

$$\Omega = \frac{1}{N!}\int\Bigl(1 + \sum_{i<j} f_{ij} + \sum_{\substack{i<j \\ (i,j)\neq(k,l)}}\sum_{k<l} f_{ij}f_{kl} + \sum_{\substack{i<j \\ (i,j)\neq(k,l)\neq(m,n)}}\sum_{k<l}\sum_{m<n} f_{ij}f_{kl}f_{mn} + \cdots\Bigr)d\boldsymbol{r} \tag{9.2.7}$$

となる．上式で（　）内の第 3 項は 2 組の電子対 (i,j), (k,l) がすべて異なる分子からなる項 $f_{ij}f_{kl}$（二つの 2 分子クラスターの積）の和であり，第 4 項は同様な三つの 2 分子クラスターの積の和である．

次に (9.2.7) の右辺の計算を項別に行う．まず，第 1 項は

$$\frac{1}{N!}\int d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \cdots d\boldsymbol{r}_N = \frac{V^N}{N!} \tag{9.2.8}$$

第 2 項は 2 分子クラスター f_{ij} についての積分である．すべての f_{ij} について積分値は同じであり，項の数は ${}_NC_2 = N!/\{(N-2)!\,2!\}$ 個あるから，第 2 項は

$$\frac{1}{(N-2)!\,2!}\int f_{12}\, d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \cdots d\boldsymbol{r}_N = \frac{1}{(N-2)!\,2!}\, V^{N-2}\int f(r_{12})\, d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \tag{9.2.9}$$

上式の右辺の積分は $\boldsymbol{R} = \boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1$ とすると，$r_{12} = R$, $d\boldsymbol{r}_2 = d\boldsymbol{R} + d\boldsymbol{r}_1$, 2 次の微小量を省略して $d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 = d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{R}$ としてよいから

$$\int f_{12}\, d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 = \int f(r_{12})\, d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 = \int f(R)\, d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{R} = V\int f(R)\, d\boldsymbol{R} = 2bV \tag{9.2.10}$$

$$b \equiv \frac{1}{2}\int f(R)\,d\boldsymbol{R} = \frac{1}{2}\int_0^\infty f(R)\,4\pi R^2\,dR$$
$$= 2\pi\int_0^\infty f(r)\,r^2\,dr \qquad (9.2.11)^{1)}$$

(9.2.9), (9.2.10) より，第 2 項は

$$\frac{1}{(N-2)!\,2!}\,V^{N-2}\,2bV = \frac{V^{N-2}}{(N-2)!}\,\frac{(bV)^1}{1!} \qquad (9.2.12)$$

第 3 項についても，すべての $f_{ij}f_{kl}$ について積分値は同じである．項の数は，N 個の分子から 4 個の分子を選ぶ方法の数が ${}_NC_4$，次に 4 個の分子を 2 個ずつの 2 組に分ける方法の数が $4!/(2!\cdot 2^2)$ であるから[2)]，これらの積をとって

$$\frac{N!}{(N-4)!\,4!}\,\frac{4!}{2^2 2!} = \frac{N!}{(N-4)!}\,\frac{1}{2^2 2!} \qquad (9.2.13)$$

である．よって，第 3 項は

$$\frac{1}{(N-4)!\,2^2 2!}\int f_{12}f_{34}\,d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2\cdots d\boldsymbol{r}_N = \frac{V^{N-4}}{(N-4)!\,2^2 2!}\left\{\int f_{12}\,d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2\right\}^2$$
$$= \frac{V^{N-4}}{(N-4)!}\,\frac{(bV)^2}{2!} \qquad (9.2.14)$$

一般に，第 $(q+1)$ 項 (f_{ij} の q 次の項) は

$$\frac{1}{(N-2q)!\,2^q q!}\,V^{N-2q}\left\{\int f_{12}\,d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2\right\}^q = \frac{V^{N-2q}}{(N-2q)!}\,\frac{(bV)^q}{q!} \qquad (9.2.15)$$

であるから[3)]

---

1) 図 9.1 (b) において，$f(r)>0$ の部分の寄与を無視すると，$b \cong 2\pi\int_0^d(-1)\,r^2dr = -2\pi d^3/3$ となる．すなわち，$-2b$ は分子間力がはたらく体積範囲に相当する．よって，前頁で述べた条件 $v_0 \ll V/N$ は $|b| \ll V/N$ としてもよい．

2) 4 個の分子を 2 個ずつの 2 組に分ける場合の数を求めるには，まず 4 個の分子を 1 列に並べ (方法の数は 4!)，組の中の分子の順序を区別しないため，2^2 で割る (1 組につき 2 で割るから，2 組では 2^2 で割る)．また組の順序を区別しないため 2! で割る．実際，分子 1, 2, 3, 4 を 2 個ずつ 2 組に分ける方法は，(1, 2), (3, 4)；(1, 3), (2, 4)；(2, 3), (1, 4) の $4!/(2^2 2!) = 3$ 通りある．

3) 第 1 項である (9.2.8) の右辺は $(V^N/N!)\{(bV)^0/0!\}$ と書ける．

$$\Omega = \sum_{q=0}^{N/2} \frac{V^{N-2q}}{(N-2q)!} \frac{(bV)^q}{q!}$$

$$= \sum_{\substack{p,q \\ (p+2q=N)}} \frac{V^p}{p!} \frac{(bV)^q}{q!} \tag{9.2.16}$$

上式の和は

$$p + 2q = N \tag{9.2.17}$$

を満足するすべての p, q の組について行う．(9.2.16) 右辺の各項のうち，最大項の値を M とすると，項の数は $N/2+1$ 個あるから

$$\ln M < \ln \Omega < \ln\left\{\left(\frac{N}{2}+1\right)M\right\} \qquad \frac{\ln M}{N} < \frac{\ln \Omega}{N} < \frac{\ln M}{N} + \frac{1}{N}\ln\left(\frac{N}{2}+1\right)$$

N は巨大であるから，上式で $(1/N)\ln(N/2+1)$ を無視できる．よって

$$\frac{\ln \Omega}{N} = \frac{\ln M}{N} \qquad \therefore\ \ln \Omega = \ln M \tag{9.2.18}$$

とすることができる．そこで，(9.2.17) の条件の下，ラグランジュの未定係数法を用いて

$$\ln f(p,q) = \ln\left\{\frac{V^p}{p!} \frac{(bV)^q}{q!}\right\} = p \ln V - p(\ln p - 1) + q \ln(bV) - q(\ln q - 1) \tag{9.2.19}$$

の最大値を求める．未定係数を $\ln y$ とすると

$$\frac{\partial}{\partial p}\{\ln f + (p+2q-N)\ln y\} = 0 \qquad \frac{\partial}{\partial q}\{\ln f + (p+2q-N)\ln y\} = 0 \tag{9.2.20}$$

(9.2.19), (9.2.20) から

$$\ln V - \ln p + \ln y = 0 \quad \text{および} \quad \ln(bV) - \ln q + 2\ln y = 0$$

よって

$$p = Vy \qquad q = bVy^2 \tag{9.2.21}$$

となる．ただし，y は (9.2.17) から

$$Vy(1 + 2by) = N \tag{9.2.22}$$

によって決まる．(9.2.21) を (9.2.19) に代入すると，$\ln M$ すなわち $\ln \Omega$ が

求められる．

$$\ln\Omega = Vy\ln V - Vy(\ln Vy - 1) + bVy^2\ln bV - bVy^2(\ln bVy^2 - 1)$$
$$= -Vy\ln y + Vy - bVy^2\ln y^2 + bVy^2 = Vy(1+by) - Vy(1+2by)\ln y$$
$$= Vy(1+by) - N\ln y \tag{9.2.23}$$

［例題 9.2］で示すように，$|b| \ll V/N$ の条件下で（p.204 脚注 1）参照）(9.2.22) から y を求めると

$$y = \frac{N}{V}\left(1 - 2b\frac{N}{V}\right) \tag{9.2.24}$$

この y を (9.2.23) に代入すると

$$\ln\Omega = N\ln\frac{V}{N} + N + b\frac{N^2}{V} \tag{9.2.25}$$

となる（［例題 9.2］）．この式と (9.2.2) から

$$\ln Q_{\mathrm{trans}} = \ln\left\{\left(\frac{2Mk_{\mathrm{B}}T}{h^2}\right)^{3N/2}\Omega\right\}$$
$$= N\left[\ln\left\{\frac{V}{N}\left(\frac{2Mk_{\mathrm{B}}T}{h^2}\right)^{3/2}\right\} + 1\right] + \frac{N^2}{V}b \tag{9.2.26}$$

$$A_{\mathrm{trans}} = -k_{\mathrm{B}}T\ln Q_{\mathrm{trans}} = Nk_{\mathrm{B}}T\left[\ln\left\{\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2Mk_{\mathrm{B}}T}\right)^{3/2}\right\} - 1\right] - \frac{N^2k_{\mathrm{B}}T}{V}b$$

$$\therefore\ A_{\mathrm{trans}} = A_{\mathrm{trans}}(\mathrm{I.G.}) - \frac{N^2k_{\mathrm{B}}T}{V}b \qquad (\text{cf. } (7.1.18)) \tag{9.2.27}$$

ただし，$A_{\mathrm{trans}}(\mathrm{I.G.})$ は理想気体の並進運動に基づくヘルムホルツエネルギーである．

［**例題 9.2**］ $|b| \ll V/N$ のとき，(9.2.22) から (9.2.24) を導け．また (9.2.24) を (9.2.23) に代入して，(9.2.25) を求めよ．

［**解**］ (9.2.22) から

$$2by^2 + y - N/V = 0 \qquad y = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 8b(N/V)}}{4b}$$

上式で＋符号をとる（結果からもわかる通り－符号は不適）．$|b|N/V \ll 1$ であるから，$\sqrt{1+8b(N/V)}$ を展開して，第 2 項までとると

$$y \cong \frac{-1 + \{1 + 4b(N/V) - 8b^2(N/V)^2\}}{4b} = \frac{N}{V}\left(1 - 2b\frac{N}{V}\right)$$

上式を (9.2.23) に代入して

$$\ln\Omega = N\Bigl(1-2b\frac{N}{V}\Bigr)\Bigl\{1+b\frac{N}{V}-2\Bigl(b\frac{N}{V}\Bigr)^2\Bigr\} - N\ln\Bigl\{\frac{N}{V}\Bigl(1-2b\frac{N}{V}\Bigr)\Bigr\}$$

$$\cong N\Bigl(1-2b\frac{N}{V}+b\frac{N}{V}\Bigr) - N\ln\frac{N}{V} - N\ln\Bigl(1-2b\frac{N}{V}\Bigr)$$

$$\cong N\Bigl(1-b\frac{N}{V}\Bigr) + N\ln\frac{V}{N} + 2b\frac{N^2}{V} = N\ln\frac{V}{N} + N + b\frac{N^2}{V}$$

§9.3　ビリアル係数

非理想気体の圧力は，(9.2.27), (7.1.17) を用いて

$$P = -\Bigl(\frac{\partial A}{\partial V}\Bigr)_{T,N} = -\Bigl(\frac{\partial(A_{\mathrm{trans}}+A_{\mathrm{int}})}{\partial V}\Bigr)_{T,N} = -\Bigl(\frac{\partial A_{\mathrm{trans}}}{\partial V}\Bigr)_{T,N}$$

$$= P(\mathrm{I.G.}) - \frac{N^2 k_{\mathrm{B}} T}{V^2}b = \frac{Nk_{\mathrm{B}}T}{V} - \frac{N^2 k_{\mathrm{B}} T}{V^2}b \tag{9.3.1}$$

ただし，A_{int} は並進以外の，分子の内部自由度（回転，振動など）に基づくヘルムホルツエネルギーで，体積によらない．上式から

$$\frac{PV}{Nk_{\mathrm{B}}T} = 1 - \Bigl(\frac{N}{V}\Bigr)b \tag{9.3.2}$$

この式と (9.1.2) を比較すると，第 2 ビリアル係数 $B(T)$ が $-b$ に等しいことがわかる．(9.2.11), (9.2.4) より

$$B(T) = -b = -2\pi\int_0^\infty f(r)\,r^2\,dr$$

$$= -2\pi\int_0^\infty (e^{-v(r)/(k_{\mathrm{B}}T)}-1)\,r^2\,dr \tag{9.3.3}$$

このようにして，2 分子クラスターまでの計算で第 2 ビリアル係数が求められたことになる．

図 9.1 において，$r<d$ のときは，$v(r)\gg k_{B}T$ となるので，$f(r)=-1$．また，$r>d$ では，T が十分高温で，$v(r)\ll k_{B}T$ が成立するとき，$f(r)\cong -v(r)/(k_{\mathrm{B}}T)$ となる．このような場合，

$$B(T) = -b = -2\pi\int_0^d(-1)\,r^2\,dr - 2\pi\int_d^\infty\Bigl(-\frac{v(r)}{k_{\mathrm{B}}T}\Bigr)r^2\,dr$$

$$= \frac{v_0}{2} - \frac{\gamma}{k_{\mathrm{B}}T} \tag{9.3.4}$$

$$v_0 \equiv \frac{4\pi}{3}d^3 \qquad \gamma \equiv -2\pi\int_d^\infty v(r)\,r^2\,dr \tag{9.3.5}$$

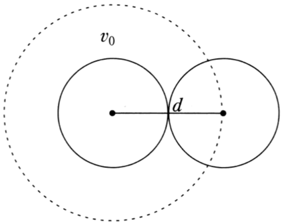


図 9.4　球形分子の接触．v_0 は排除体積．

d は分子の直径とみなせるので，v_0 は排除体積（分子が他の分子を寄せつけない領域）に相当する（**図 9.4**）．また，図 9.1 から $\gamma > 0$ である．よって，(9.3.4) の第 2 項は分子間の引力効果を表している．これらの結果は，次の例題で示すように，ファン・デル・ワールス（van der Waals）の状態方程式の定数と関連づけられる．

［**例題 9.3**］　ファン・デル・ワールスの状態方程式

$$\left\{P + a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right\}(V - nb) = nRT \qquad n：モル数 \tag{9.3.6}$$ [1)]

から第 2 ビリアル係数を求め，(9.3.4) の結果と比較せよ．

［**解**］　(9.3.6) より

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2 = \frac{nRT}{V}\left(\frac{1}{1 - nb/V} - \frac{a}{RT}\frac{n}{V}\right)$$

$nb/V \ll 1$ とすると，$(1 - nb/V)^{-1} \cong 1 + nb/V + (nb/V)^2$ であるから，これを上式の最右辺の（　）内に代入して変形すると

$$\frac{PV}{nRT} = 1 + \left(\frac{n}{V}\right)\left(b - \frac{a}{RT}\right) + \left(\frac{n}{V}\right)^2 b^2 \tag{9.3.7}$$

分子数を N とすると $n = N/N_A$ であるから上式は次のようになる．

$$\frac{PV}{Nk_BT} = 1 + \left(\frac{N}{V}\right)\left(\frac{b}{N_A} - \frac{a}{N_A{}^2k_BT}\right) + \left(\frac{N}{V}\right)^2\left(\frac{b}{N_A}\right)^2 \tag{9.3.8}$$

---

1)　この式は理想気体の式 $P = nRT/V$ に，(1) 分子自身が占める体積による効果，(2) 分子間引力による圧力の減少効果 を考慮して求められた．(1) 分子自身が占める体積を 1 mol 当たり b とすると，分子が自由に動きまわれる空間の体積は $V - nb$ となる．なお，この b は (9.2.11) の b と異なることに注意されたい．(2) 分子間引力による圧力の減少 ΔP は，壁に衝突しようとする分子を周囲の分子が引き戻す力と単位時間当たりに壁に衝突する分子数の積に比例すると考えられる．これらが，それぞれ，分子密度に比例するとすれば，比例定数を a として，$\Delta P = a(n/V)^2$ となる．理想気体の圧力に (1), (2) の補正を加えると，$P = nRT/(V - nb) - a(n/V)^2$ となる．この式を変形すると (9.3.6) が得られる．

よって，(N/V) で展開したときの第2ビリアル係数は

$$B(T)=\frac{b}{N_{\mathrm{A}}}-\frac{a}{N_{\mathrm{A}}{}^{2}k_{\mathrm{B}}T} \tag{9.3.9}$$

この式を (9.3.4) と比較すると

$$\frac{v_0}{2}=\frac{b}{N_{\mathrm{A}}} \qquad \gamma=\frac{a}{N_{\mathrm{A}}{}^{2}} \tag{9.3.10}$$

(9.3.4) の $B(T)$ は (9.3.3) のポテンシャル $v(r)$ に近似式を用いて求めた．$v(r)$ にレナード-ジョーンズの 6-12 ポテンシャル (9.1.6) を用いると

$$B(T)=-2\pi\int_0^\infty\left[\exp\left\{-\frac{\varepsilon_0}{k_{\mathrm{B}}T}\left(\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12}-2\left(\frac{r_0}{r}\right)^{6}\right)\right\}-1\right]r^2\,dr$$

上式で $r'=r/r_0$ とすると

$$B(T)=-2\pi r_0{}^3\int_0^\infty\left[\exp\left\{-\frac{\varepsilon_0}{k_{\mathrm{B}}T}\left(\left(\frac{1}{r'}\right)^{12}-2\left(\frac{1}{r'}\right)^{6}\right)-1\right\}\right]r'^2\,dr' \tag{9.3.11}$$

上式から $B(T)/r_0{}^3$ (無次元量) は $T/(\varepsilon_0/k_{\mathrm{B}})$ のみに依存する．いろいろな気体について，$B(T)$ の実験値をもとにして，$B(T)/r_0{}^3$ と $T/(\varepsilon_0/k_{\mathrm{B}})$ の関係を再現するようなパラメーターの値 r_0 と ε_0 を選ぶことができる．**表 9.1** にいくつかの気体について得られた r_0, $\varepsilon_0/k_{\mathrm{B}}$ および $d(=r_0/2^{1/6})$ の値を示す．また，$B(T)$ の計算値は (9.3.11) を数値積分することによって得られるが，実験値とよく一致する．

上では2分子クラスターまでの計算を行ったが，一般の l 分子クラスターに基づく展開式については巻末参考書 (10), (7) を参照されたい．

表 9.1　レナード-ジョーンズ ポテンシャルのパラメーター

分子	r_0/Å	d/Å	$\varepsilon_0/k_{\mathrm{B}}$ /K
He	2.95	2.63	6.03
Ne	3.08	2.74	35.7
Ar	3.83	3.41	120
H_2	3.28	2.92	31

問　題

9.1　分子間のポテンシャルが剛体球型（図 9.2）の場合，第 2 ビリアル係数はどのようになるか．また，その結果をファン・デル・ワールスの状態方程式の第 2 ビリアル係数と関連づけて説明せよ．

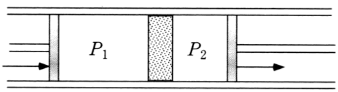
9.2　単原子分子から成る非理想気体のエネルギーが次式で与えられることを示せ．

$$E = \frac{3}{2}Nk_{\mathrm{B}}T - \frac{N^2\gamma}{V} \tag{1}$$

ただし，分子の並進の分配関数の対数が (9.2.26)，式中の b が (9.3.4) で表されるものとし，分配関数への電子状態の寄与はないとする．

9.3　前問の非理想気体（体積 V_1）を断熱的に自由膨張（真空中に拡散）させてその体積を V_2 にした．この過程に伴う気体の温度変化を求め，理想気体の場合と比較せよ．

9.4　**ジュール-トムソン** (Joule–Thomson) **の実験**では，管の中央に多孔質の栓をおき，左から気体（体積 V_1）を入れ，その圧力 P_1 を一定に保ちながら，右方に送る．ただし，右方でも気体の圧力 $P_2\,(<P_1)$ を一定に保つ（図参照）．また，全系は断熱系とする．



細孔栓

(a) この過程の前後で気体のエンタルピーが変わらないことを示せ．

(b) 問題 9.2 の単原子分子の非理想気体について，この過程に伴う温度変化を求め，理想気体の場合と比較せよ．

10 固　　体

この章では固体に関連する三つのトピックスを取り上げる．最初に，固体の格子振動に基づく比熱に関するデバイの理論を紹介する．これについては§4.4でアインシュタインによるものを述べたが，デバイモデルはより現実的で実験結果をよく説明する．次に固体表面における気体分子の吸着と固体の磁性の問題を取り扱う．気体の吸着は相平衡（吸着相と気相の平衡）の一例である．磁性は固体物理学の主要テーマの一つで，統計力学がいろいろな問題に応用されているが，この章ではスピンに基づく常磁性のみを論じる．また§10.1では空洞輻射についても簡単に触れる．本章では紙数の関係で省略した部分を問題にまわしたので，章末問題も参照いただければ幸いである．

§10.1　固体中の原子の振動と空洞輻射

§4.4では，固体中の各原子は等しい振動数ωで互いに独立に振動すると考えて熱容量を計算した（(4.4.7)）．これをアインシュタイン模型（Einstein model）という．しかし，実際には原子間に相互作用がある．いまN_0個の原子から成る固体をN_0原子分子と考えると$3N_0$個の基準振動が存在する（6個の並進と回転の自由度は$3N_0$に比べて無視できる）．これらの無数の基準振動の振動数は最大の振動数を$\omega_{\max}$として，$0 \sim \omega_{\max}$の範囲に連続的に分布しているはずである．

デバイは固体を連続体と考えて，これらの基準振動（結晶の格子振動）を弾性波によって表した．実際，固体中を伝わる音波は弾性波に相当する．この弾性波には，波の進行方向に対して分子が垂直に振動する**横波**（transverse wave）と同方向に振動する**縦波**（longitudinal wave）がある．

x方向に伝わる弾性波は

$$u(x,t) = a\cos(kx - \omega t) \tag{10.1.1}$$

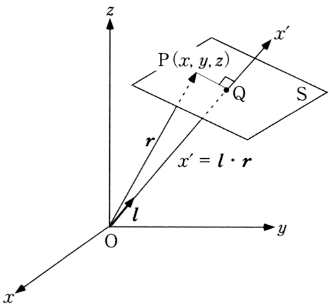


図 10.1　平面波．S は波面，$\boldsymbol{l}$ は平面波が進む方向にとった単位ベクトル．

のように表される．ただし，u は変位，$a, k, \omega\,(=2\pi\nu)$ はそれぞれ弾性波の振幅，（角）波数および（角）振動数である（p.60 脚注 2）参照）．上式は 1 次元の進行波である．次に，これを 3 次元に拡張して，空間の x' 方向（単位ベクトル $\boldsymbol{l}$）に進む波数 k の平面波（波面（u 一定の面）が平面の波）の式を導く．**図 10.1** からわかるように，適当な原点 O を選び，波面 S 上の点を $\mathrm{P}(x, y, z)$ として $\overrightarrow{\mathrm{OP}}=\boldsymbol{r}$ とすれば，$x'=\overline{\mathrm{OQ}}=\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{r}$ となる．x' は (10.1.1) の x に相当するので，x の代わりに代入すると

$$u(\boldsymbol{r}, t)=a\cos(k\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)$$

この式で $k\boldsymbol{l}\equiv\boldsymbol{k}$ とすると

$$u(\boldsymbol{r}, t)=a\cos(\boldsymbol{kr}-\omega t) \tag{10.1.2}$$

となる．これが平面波の式である．ただし，$\boldsymbol{k}=(k_x, k_y, k_z)$ は波数ベクトルと呼ばれ，その方向が波の進行方向を，その大きさ $|\boldsymbol{k}|=k=\sqrt{k_x{}^2+k_y{}^2+k_z{}^2}$ が波数の大きさを表す．x 方向を考えると，上式から $u(\boldsymbol{r}, t)=a\cos(k_x x-\omega t)$ となるが，これは弾性波が波数 k_x の平面波として x 方向に伝わることを意味する．ここで，便宜上 (10.1.2) を複素数

$$u(\boldsymbol{r}, t)=a\exp\{i(\boldsymbol{kr}-\omega t)\} \tag{10.1.3}$$

で表して計算を進めることにする．この式の実数部分が実際の波の式である．

さて，固体を 1 辺 L の立方体とし，内部を (10.1.3) の進行波が伝わるものとする．§3.7 (p. 61) で用いた周期的境界条件を適用すると

$$\left.\begin{aligned} u(x+L, y, z, t) &= u(x, y, z, t)\\ u(x, y+L, z, t) &= u(x, y, z, t)\\ u(x, y, z+L, t) &= u(x, y, z, t) \end{aligned}\right\} \tag{10.1.4}$$

となる．(10.1.3) を用いると，これらの式から

$$\exp(ik_iL) = 1 \qquad i = x, y, z$$

が得られるから

$$\left.\begin{aligned} k_x &= \frac{2\pi}{L}n_x & n_x &= 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \\ k_y &= \frac{2\pi}{L}n_y & n_y &= 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \\ k_z &= \frac{2\pi}{L}n_z & n_z &= 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \end{aligned}\right\} \tag{10.1.4}$$

となる．以下，§3.7 の場合と同様に考える．上式から波数空間の体積 $(2\pi/L)^3$ 当たり 1 個の振動子が存在するから，$k \sim k + dk$ の球殻に含まれる振動子の数は

$$\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 4\pi k^2 dk$$

一般に波の速度は $v = \nu\lambda = 2\pi\nu/(2\pi/\lambda) = \omega/k$ であるから，縦波の速度を c_l とすると上式において $k = \omega/c_l$，$k^2dk = (1/c_l)^3\omega^2 d\omega$ となる．よって，縦波の場合，$\omega \sim \omega + d\omega$ の範囲の振動数をもつ振動子の数は

$$\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{4\pi}{c_l^{\,3}}\omega^2 d\omega = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 c_l^{\,3}}d\omega \tag{10.1.5}$$

ただし，$L^3 = V$ とした．横波の場合，進行方向に垂直な方向に二つの自由度があるから，振動子の数は上の 2 倍となる．縦波と横波を合わせて $\omega \sim \omega + d\omega$ の振動子の数は

$$\begin{aligned} D(\omega)\,d\omega &= \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{1}{c_l^{\,3}} + \frac{2}{c_t^{\,3}}\right)\omega^2 d\omega \\ &= C\omega^2 d\omega \end{aligned} \tag{10.1.6}$$

$$C = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{1}{c_l^{\,3}} + \frac{2}{c_t^{\,3}}\right) \tag{10.1.7}$$

ただし，c_t は横波の速度である．

電磁波の場合は横波だけであるから，光速を c とすると，$D(\omega)\,d\omega = (V/\pi^2c^3)\,\omega^2 d\omega$ となる．ω の代わりに ν を使うと，$\omega = 2\pi\nu$ であるから，$\nu \sim \nu + d\nu$ の状態数は

$$D(\nu)\,d\nu = \frac{8\pi V}{c^3}\nu^2 d\nu \tag{10.1.8}$$

電磁波を光子（ボース粒子）とみなしたときの分布関数は，粒子数に制限がないから，プランク分布 (5.4.21) で表される．粒子としてのエネルギーは $h\nu$，縮退度 γ は 1 であるから[1)]，(5.4.21) は

$$n^*(h\nu) = \frac{1}{e^{h\nu/(k_B T)} - 1} \tag{10.1.9}$$

となる．

温度 T の壁に囲まれた空洞内には電磁波が存在し，電磁波（光子）は壁と相互作用をしながら平衡状態にある．この電磁場のエネルギー分布は，(10.1.8), (10.1.9) から空洞の単位体積当たり

$$E(\nu)\,d\nu = h\nu \cdot n^*(h\nu) \cdot \frac{D(\nu)\,d\nu}{V}$$

$$= \frac{8\pi h}{c^3}\frac{\nu^3}{e^{h\nu/(k_B T)} - 1}d\nu \tag{10.1.10}$$

上式をプランクの**輻射公式** (radiation formula) という．この式は電磁場のエネルギーが

$$\varepsilon = nh\nu \qquad n = 1, 2, \cdots \tag{10.1.11}$$

すなわち，$h\nu$ の整数倍に限られるという量子仮説を基にしてプランクが導いたもので，量子論の発端となった．

§10.2　デバイ模型

前節では固体を連続体とみなしたが，実際には原子から構成されているので，前節でも述べたように，振動数の最大値 $\omega_{\max}$ があるはずである．ω が大きくなると波長 λ が小さくなるが，原子間隔程度より小さい波長はあり得ないからである．振動の自由度（振動子の数）は $3N_0$ であるから，デバイは連続体の式 (10.1.6) を用いて

---

1) 光子のスピン角運動量の 2 乗の量子数は $I=1$ であるが，質量が 0 であるため，縮退度は $2I+1=3$ とはならない．

$$\int_0^{\omega_D} D(\omega)\,d\omega = \frac{1}{3}C\omega_D{}^3 = 3N_0 \tag{10.2.1}$$

とした．ただし $\omega_D = \omega_{max}$ である．この式から $C = 9N_0/\omega_D{}^3$ であるから，デバイは $D(\omega)$ を

$$D(\omega) = \frac{9N_0}{\omega_D{}^3}\omega^2 \qquad 0 < \omega \leqq \omega_D$$
$$D(\omega) = 0 \qquad \omega_D < \omega \tag{10.2.2}$$

と仮定したことになる．このような固体の振動模型を**デバイ模型**（Debye model）という．

図 10.2 (a) にアルミニウムの振動子の分布 $D(\omega)$ を示す．図で曲線 L は縦波の，T_1 と T_2 は横波の分布，太線はそれらの分布の和である．デバイはこのような分布を図の (b) のように近似したことになる．

このモデルを用いて，固体の原子振動に基づくエネルギーを求めよう．(4.4.6) から振動数 ω の振動子の平均エネルギーは $\hbar\omega/2 + \hbar\omega/(e^{\hbar\omega/(k_BT)} - 1)$ であるから，振動による固体のエネルギーは (10.2.1), (10.2.2) より

$$E = \int_0^\infty \left\{\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/(k_BT)} - 1}\right\} D(\omega)\,d\omega = \frac{9N_0}{\omega_D{}^3}\int_0^{\omega_D}\left\{\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/(k_BT)} - 1}\right\}\omega^2 d\omega$$

右辺の｛　｝内の第 2 項の積分において，$\hbar\omega/(k_BT) = x$ とすると，$\omega^3 d\omega = (k_BT/\hbar)^4 x^3 dx$ であるから

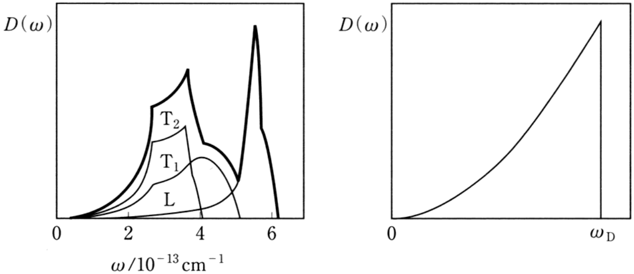


図 10.2　(a) 固体 Al の振動子の分布，L は縦波，T_1 と T_2 は横波．太線は L，T_1，T_2 曲線の和．(b) デバイによる振動子分布の近似

$$E = \frac{9}{8}N_0\hbar\omega_D + \frac{9N_0\hbar}{\omega_D{}^3}\left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^4\int_0^{\hbar\omega_D/(k_B T)}\frac{x^3}{e^x - 1}dx$$

$$= \frac{9}{8}N_0\hbar\omega_D + \frac{9N_0 k_B T^4}{\Theta_D{}^3}\int_0^{\Theta_D/T}\frac{x^3}{e^x - 1}dx \qquad \Theta_D \equiv \frac{\hbar\omega_D}{k_B} \qquad (10.2.3)$$

Θ_D は (4.4.8) で定義したアインシュタインの特性温度 $\Theta_E = \hbar\omega/k_B$ に対応するもので，**デバイ温度** (Debye temperature) と呼ばれる．ここでデバイ関数

$$f_D(u) \equiv \frac{3}{u^3}\int_0^u \frac{x^3}{e^x - 1}dx \qquad (10.2.4)$$

を定義すると，(10.2.3) は

$$E = \frac{9}{8}N_0 k_B \Theta_D + 3N_0 k_B T\cdot f_D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \qquad (10.2.5)$$

$f_D(u)$ は数値計算でしか求めることができない．そこで高温と低温の場合を計算してみよう．

$u = \Theta_D/T$ として，$T \gg \Theta_D$ のときは $u \ll 1$ であるから，(10.2.4) において

$$\frac{x^3}{e^x - 1} = x^2\left(1 + \frac{x}{2} + \frac{x^2}{6} + \cdots\right)^{-1} = x^2\left(1 - \frac{x}{2} - \frac{x^2}{6} + \frac{x^2}{4} + \cdots\right)$$

$$= x^2 - \frac{x^3}{2} + \frac{x^4}{12} + \cdots$$

これを (10.2.4) に代入して

$$f_D(u) = \frac{3}{u^3}\left(\frac{u^3}{3} - \frac{u^4}{8} + \frac{u^5}{60} + \cdots\right) = 1 - \frac{3}{8}u + \frac{1}{20}u^2 + \cdots \qquad (10.2.6)$$

高温の場合は (10.2.5) の第 1 項を第 2 項に対して無視して

$$E = 3N_0 k_B T\left\{1 - \frac{3}{8}\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) + \frac{1}{20}\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^2 + \cdots\right\} \qquad (10.2.7)$$

$T \to \infty$ では，$E = 3N_0 k_B T$ となる．これは，この場合には古典統計が適用できるため，エネルギー等分配則が成立するためである (原子 1 個当たり，運動エネルギーに (3/2) $k_B T$，ポテンシャルエネルギーに (3/2) $k_B T$ ずつ，計 $3k_B T$ のエネルギーが分配される)．

$T \ll \Theta_D$ のときは $u \gg 1$ であるから，(10.2.4) の積分は次式で近似される．

$$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x-1}\,dx = \int_0^\infty \frac{x^3e^{-x}}{(1-e^{-x})}\,dx = \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty x^3e^{-nx}\,dx = \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^4}\int_0^\infty t^3e^{-t}\,dt$$

ただし，$nx=t$ とした．上式の積分は Γ 関数で，(A.2.1)，(A.2.6) より $\Gamma(4)=3!$ となる．また，数学の公式から $\sum_{n=1}^\infty (1/n^4)=\pi^4/90$ である[1)]．よって低温では

$$f_\mathrm{D}(u) = \frac{3}{u^3}\frac{\pi^4 3!}{90} = \frac{\pi^4}{5u^3} \tag{10.2.8}$$

$$E = \frac{9}{8}N_0k_\mathrm{B}\Theta_\mathrm{D} + \frac{3\pi^4N_0k_\mathrm{B}T^4}{5{\Theta_\mathrm{D}}^3} \tag{10.2.9}$$

次に定積熱容量を求める．体積一定のときは $\Theta_\mathrm{D}(\omega_\mathrm{D})$ は一定であるから，(10.2.5) を T で微分して

$$C_V = 3N_0k_\mathrm{B}f_\mathrm{D}\left(\frac{\Theta_\mathrm{D}}{T}\right) + 3N_0k_\mathrm{B}T\frac{d}{dT}f_\mathrm{D}\left(\frac{\Theta_\mathrm{D}}{T}\right)$$

$$\frac{d}{dT}f_\mathrm{D}\left(\frac{\Theta_\mathrm{D}}{T}\right) = -\frac{\Theta_\mathrm{D}}{T^2}\frac{d}{du}f_\mathrm{D}(u) = -\frac{u}{T}\frac{d}{du}f_\mathrm{D}(u)$$

(10.2.4) から

$$\frac{d}{du}f_\mathrm{D}(u) = -\frac{3}{u}f_\mathrm{D}(u) + \frac{3}{e^u-1}$$

よって

$$\begin{aligned} C_V &= 3N_0k_\mathrm{B}f_\mathrm{D}\left(\frac{\Theta_\mathrm{D}}{T}\right) + 3N_0k_\mathrm{B}T\left\{\frac{3f_\mathrm{D}(u)}{T} - \frac{u}{T}\frac{3}{e^u-1}\right\} \\ &= 3N_0k_\mathrm{B}\left\{4f_\mathrm{D}\left(\frac{\Theta_\mathrm{D}}{T}\right) - \frac{3(\Theta_\mathrm{D}/T)}{e^{\Theta_\mathrm{D}/T}-1}\right\} \end{aligned} \tag{10.2.10}$$

右辺の数値計算の結果を**図 10.3** に示す．図には実験結果も記入されているが，いろいろな物質について広い温度範囲でデバイ模型がよく当てはまることがわかる．ただし，図中に記入した温度は Θ_D の値である．これらの値は実験結果を最もよく再現するように選ばれたものである．図の高温側では (10.2.7) の

---

1)　$\zeta(z)=\sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^z}$ を **ζ 関数**という．$\zeta(2)=\frac{\pi^2}{6}$，$\zeta(4)=\frac{\pi^4}{90}$，$\zeta\left(\frac{3}{2}\right)=2.612\cdots$，$\zeta\left(\frac{5}{2}\right)=1.342\cdots$ である．

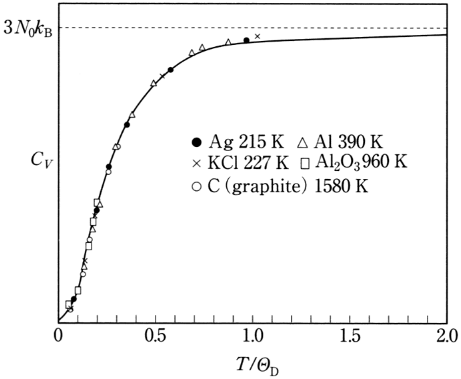


図 10.3　定積熱容量の温度変化の実験値と計算値（デバイ近似による）の比較

E を T で直接微分して，格子振動に基づく熱容量は

$$C_V \cong 3N_0k_B\left\{1-\frac{1}{20}\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^2\right\} \tag{10.2.11}$$

$T\to\infty$ では，アインシュタイン模型の場合と同様に $C_V\to 3N_0k_B$ となり，デュロン-プチの法則が成り立つ．また，低温側では (10.2.9) から

$$C_V \cong \frac{12\pi^4 N_0k_B}{5}\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \tag{10.2.12}$$

この式から C_V は T^3 に比例して 0 に近づくことがわかる．アインシュタイン模型の場合は，低温では C_V は指数関数的に減少したが ((4.4.9))，デバイ模型ではそれよりはるかにゆっくりと減少する．アインシュタイン模型では一定の振動数 ω を仮定しており，$k_BT<\hbar\omega$ $(T<\Theta_E)$ の温度範囲で C_V は急に減少する (図 4.7)．これに対し，デバイ模型では振動数の非常に小さい振動子まで考慮している．特に，波長が固体の大きさに相当するような振動子では，励起エネルギー $\hbar\omega$ がほとんど 0 で，その値は 0 K 近傍まで熱エネルギー k_BT を越えることはない．したがって，低温における熱容量の温度依存性は熱容量に寄与する振動子の数によって決まるのである．なお，上の T^3 依存性は極低温

における熱容量の測定の際，熱容量曲線の 0 K への外挿に用いられる．

§10.3　固体表面への吸着

固体が気体に接していて，固体表面に気体が吸着する場合を考える．固体表面の吸着中心 (吸着サイト) の数を M とする．また，気体は理想気体とする．

気体の分子数を N_{G} とすると分配関数は (7.1.1), (7.1.2) より

$$Q_{\mathrm{G}} = \frac{1}{N_{\mathrm{G}}!}\,{q_{\mathrm{G}}}^{N_{\mathrm{G}}} \qquad q_{\mathrm{G}} = \sum_{i(\mathrm{state})} \exp\{-\varepsilon_i/(k_{\mathrm{B}}T)\} \tag{10.3.1}$$

吸着分子の数を N_{A} とすると，異なった吸着状態の数は M 個の吸着サイトから N_{A} 個を選び出す場合の数に等しいから

$${}_{M}C_{N_{\mathrm{A}}} = \frac{M!}{N_{\mathrm{A}}!\,(M-N_{\mathrm{A}})!} \tag{10.3.2}$$

吸着分子の分配関数は，吸着分子間に相互作用がないとすると

$$Q_{\mathrm{A}} = \frac{M!}{N_{\mathrm{A}}!\,(M-N_{\mathrm{A}})!}\,{q_{\mathrm{A}}}^{N_{\mathrm{A}}} \qquad q_{\mathrm{A}} = \sum_{i(\mathrm{state})} \exp\{-{\varepsilon_i}^{\mathrm{A}}/(k_{\mathrm{B}}T)\} \tag{10.3.3}$$

上式で，吸着分子の位置は固定しているから，Q_{A} を計算する際ギブズの修正因子 $1/N_{\mathrm{A}}!$ を掛ける必要はないが，異なった吸着状態の数は掛けなければならない．なお，${\varepsilon_i}^{\mathrm{A}}$ は吸着状態の分子のエネルギー固有値である．

気体のヘルムホルツエネルギーと化学ポテンシャルは

$$A_{\mathrm{G}} = -k_{\mathrm{B}}T\ln Q_{\mathrm{G}} = -k_{\mathrm{B}}T\ln\left(\frac{1}{N_{\mathrm{G}}!}\,{q_{\mathrm{G}}}^{N_{\mathrm{G}}}\right) \tag{10.3.4}$$

$$\mu_{\mathrm{G}} = \left(\frac{\partial A_{\mathrm{G}}}{\partial N_{\mathrm{G}}}\right)_{T,V} = -k_{\mathrm{B}}T\ln\frac{q_{\mathrm{G}}(T,V)}{N_{\mathrm{G}}} \quad (\mathrm{cf.}\ (8.2.10)) \tag{10.3.5}$$ [1)]

次に，吸着分子のヘルムホルツエネルギーと化学ポテンシャルを求める．

$$\begin{aligned} A_{\mathrm{A}} &= -k_{\mathrm{B}}T\ln Q_{\mathrm{A}} = -k_{\mathrm{B}}T\ln\left\{\frac{M!}{N_{\mathrm{A}}!\,(M-N_{\mathrm{A}})!}\,{q_{\mathrm{A}}}^{N_{\mathrm{A}}}\right\} \qquad (10.3.6)\\ &= -k_{\mathrm{B}}T[M(\ln M-1)-N_{\mathrm{A}}(\ln N_{\mathrm{A}}-1) \end{aligned}$$

---

1) 全系の体積 V と気体の体積 V_{G} は等しいとした．

$$-(M-N_{\rm A})\{\ln(M-N_{\rm A})-1\}+N_{\rm A}\ln q_{\rm A}]$$

ただし，スターリングの式を用いた．上式から

$$\mu_{\rm A}=\left(\frac{\partial A_{\rm A}}{\partial N_{\rm A}}\right)_{T,V}=-k_{\rm B}T\{-\ln N_{\rm A}+\ln(M-N_{\rm A})+\ln q_{\rm A}\}$$

$$=-k_{\rm B}T\ln\left(\frac{M-N_{\rm A}}{N_{\rm A}}q_{\rm A}\right) \qquad (10.3.7)^{1)}$$

平衡状態では，$\mu_{\rm G}=\mu_{\rm A}$ であるから，(10.3.5), (10.3.7) より

$$\frac{q_{\rm G}}{N_{\rm G}}=\frac{M-N_{\rm A}}{N_{\rm A}}q_{\rm A}$$

$$N_{\rm G}=\frac{N_{\rm A}}{M-N_{\rm A}}\frac{q_{\rm G}}{q_{\rm A}} \qquad (10.3.8)$$

上式で，気体の圧力を P とすると $N_{\rm G}=PV/(k_{\rm B}T)$，$q_{\rm G}=Vf(T)$ ((8.2.11) のすぐ下参照)，また $q_{\rm A}$ は T だけの関数としてよいから，上式から $PV/(k_{\rm B}T)=N_{\rm A}/(M-N_{\rm A})\cdot Vf(T)/q_{\rm A}(T)$

$$\therefore\ P=\frac{\theta}{1-\theta}F(T) \qquad F(T)=k_{\rm B}Tf(T)/q_{\rm A}(T) \qquad (10.3.9)$$

ただし，$\theta\equiv N_{\rm A}/M$ は分子が吸着サイトを占める割合である．上式から温度が一定ならば，θ は圧力だけで決まる．この式を**ラングミュア** (Langmuir) **の吸着等温式** (adsorption isotherm) という．

全系のヘルムホルツエネルギー $A=A_{\rm G}+A_{\rm A}$ は (10.3.4), (10.3.6) から

$$A=-k_{\rm B}T\ln\left\{\frac{1}{N_{\rm G}^*!}{q_{\rm G}}^{N_{\rm G}^*}\frac{M!}{N_{\rm A}^*!(M-N_{\rm A}^*)!}{q_{\rm A}}^{N_{\rm A}^*}\right\} \qquad (10.3.10)^{2)}$$

ただし，上付の * は，平衡状態の値であることを明示するためにつけた．この記号を使うと，(10.3.8) は

$$N_{\rm G}^*=\frac{N_{\rm A}^*}{M-N_{\rm A}^*}\frac{q_{\rm G}}{q_{\rm A}} \qquad (10.3.11)$$

1) 厳密には $N_{\rm A}$ 個の分子を吸着した固体のヘルムホルツエネルギーを $A_{\rm S}(N_{\rm A})$ として吸着系のヘルムホルツエネルギーは $A(N_{\rm A})=A_{\rm S}(N_{\rm A})+A_{\rm A}(N_{\rm A})$．$\mu_{\rm A}=(\partial A_{\rm S}/\partial N_{\rm A})_{T,V}+(\partial A_{\rm A}/\partial N_{\rm A})_{T,V}$ となるが，右辺の第 1 項は小さいので無視できる．

2) 固体のヘルムホルツエネルギー (一定としてよい) は省略した．

とすべきである．(10.3.10) から吸着状態における他の状態量の値が求められる．

なお，本節では相平衡については気相と吸着相との平衡を扱った．気相と液相 (溶液) の平衡については問題 10.3 を参照されたい．

§10.4　スピン常磁性

磁気モーメントをもつ分子から成る固体では，外部磁場がないときは磁気モーメントがいろいろな方向を向き磁化を示さないが，外部磁場の存在下では磁気モーメントが磁場の方向に傾き全体として磁場方向に磁化される．このような固体の性質を**常磁性** (paramagnetism) という．常磁性固体分子の磁気モーメントは電子の軌道角運動量に基づくものとスピン角運動量に基づくものがある (§A.1 参照)．ここでは，結晶場のため軌道角運動量に基づくものが常磁性に寄与せず，電子スピンに基づくものだけが寄与する場合を取り上げる．簡単のため，分子 1 個当たり電子スピンが 1 個 ($s = 1/2$) で，スピン間に相互作用がないとする．

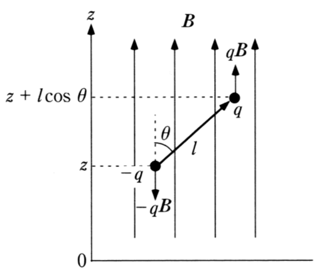
一般に，磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ をもつ分子が磁束密度 $\boldsymbol{B}$ の均一磁場の中にあるときは

$$\varepsilon = -\boldsymbol{\mu B} \tag{10.4.1}$$

のエネルギーをもつ[1]．(A.1.14) より電子スピンに伴う磁気モーメントは

---

1) 右図に示すように大きさ μ の磁気モーメントは $\pm q$ の磁荷が距離 l だけ離れて存在し，図 $\mu = ql$ の場合に相当する．磁場の中では磁荷 q に $\boldsymbol{F} = q\boldsymbol{B}$ の力がはたらく．$\boldsymbol{B}$ の方向を z 軸にとると $F_z = qB$ で，磁荷 q のポテンシャルエネルギーは $V = -qBz$ である ($\because F_z = -\partial V/\partial z$)．$z$ 軸と磁気モーメントのなす角を θ，磁荷 $-q$ の z 座標を z とすると，q の z 座標は $z + l\cos\theta$ となる．両者のポテンシャルの和は $\varepsilon = -qB(z + l\cos\theta) - (-q)Bz = -qlB\cos\theta = -\mu B\cos\theta$ であるから $\varepsilon = -\boldsymbol{\mu B}$ が成り立つ．



均一磁場中の磁気モーメント

$$\mu_e = \frac{g_e e}{2m_e}\boldsymbol{s} \qquad g_e = -2.002319 \tag{10.4.2}$$

上の二つの式から，$\boldsymbol{B}$ の方向を z 軸にとると

$$\varepsilon = -\frac{g_e e}{2m_e}s_z B = -\frac{g_e e}{2m_e}m_s \hbar B \qquad \text{(cf. (A.1.13))}$$

$$= -g_e \beta_B m_s B \qquad m_s = \pm 1/2 \tag{10.4.3}$$

ただし

$$\beta_B \equiv \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.27401 \times 10^{-24}\ \mathrm{J\,T^{-1}} \tag{10.4.4}$$

は**ボーア磁子** (Bohr magneton) と呼ばれ，原子・分子の磁気モーメントの単位である．

(10.4.3) から磁場の中の電子スピンは二つのエネルギー準位

$$\varepsilon_1 = -\mu B \qquad \varepsilon_2 = \mu B \qquad \mu \equiv (1/2)|g_e|\beta_B \tag{10.4.5}$$

をもつことがわかる．スピン間の相互作用はないので，磁場中の固体のスピン状態の分配関数は，分子数を N として

$$Q = q^N \tag{10.4.6}$$

$$q = e^{\mu B/(k_B T)} + e^{-\mu B/(k_B T)} = 2\cosh\frac{\mu B}{k_B T} \tag{10.4.7}$$ [1)]

磁場の向きに磁気モーメントをもつスピン (β スピン) の数を N_+，磁場と逆向きにモーメントをもつスピン (α スピン) の数を N_- とすると

$$N_+ = N\frac{e^{\mu B/(k_B T)}}{q} \qquad N_- = N\frac{e^{-\mu B/(k_B T)}}{q} \tag{10.4.8}$$

よって，磁化の強さは，固体の体積を V として

$$M = \frac{\mu(N_+ - N_-)}{V} = \frac{N}{V}\mu\tanh\frac{\mu B}{k_B T} \tag{10.4.9}$$

通常，実験室で用いられる磁束密度は $B = 1$ T 程度である．(10.4.5) より $\mu B/k_B \cong 9.27 \times 10^{-24} \times 1\ \mathrm{J}/1.38 \times 10^{-23}\ \mathrm{JK^{-1}} \cong 0.7\,\mathrm{K}$ であるから，普通の温

---

1) $\sinh x \equiv (e^x - e^{-x})/2$, $\cosh x \equiv (e^x + e^{-x})/2$, $\tanh x \equiv (e^x - e^{-x})/(e^x + e^{-x})$ を**双曲線関数** (hyperbolic function) という．$d\sinh x/dx = \cosh x$, $d\cosh x/dx = \sinh x$, $d\tanh x/dx = 1/\cosh^2 x = \cosh^{-2} x$ となることは容易に確かめられる．

度では $\mu B/(k_{\mathrm{B}}T) \ll 1$ が成立する．$x \ll 1$ のとき $\tanh x \cong x$ であるから

$$M = \frac{N}{V}\frac{\mu^2 B}{k_{\mathrm{B}}T} = \chi B \qquad \chi = \frac{N}{V}\frac{\mu^2}{k_{\mathrm{B}}T} \tag{10.4.10}$$

上式から磁化率 χ は絶対温度の逆数に比例する．これを**キュリー** (Curie) **の法則**という．

次に (10.4.6), (10.4.7) からスピン状態に基づく状態量を求めると

$$A = -Nk_{\mathrm{B}}T\ln\left(2\cosh\frac{\mu B}{k_{\mathrm{B}}T}\right) \tag{10.4.11}$$

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,B} = Nk_{\mathrm{B}}\left\{\ln\left(2\cosh\frac{\mu B}{k_{\mathrm{B}}T}\right) - \frac{\mu B}{k_{\mathrm{B}}T}\tanh\frac{\mu B}{k_{\mathrm{B}}T}\right\} \tag{10.4.12}$$

$$E = A + TS = -N\mu B\tanh\frac{\mu B}{k_{\mathrm{B}}T} \tag{10.4.13}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,B} = Nk_{\mathrm{B}}\left(\frac{\mu B}{k_{\mathrm{B}}T}\right)^2\cosh^{-2}\frac{\mu B}{k_{\mathrm{B}}T} \tag{10.4.14}$$

C_V の温度依存性を**図 10.4** に示す．C_V は $T = \mu B/k_{\mathrm{B}}$ 付近に山をもつ[1)]．前述したように，$\mu B/k_{\mathrm{B}}$ は 1 K 程度であるから，格子振動に基づく熱容量が 0 に近くなる温度でこのような山が生じるので，明瞭に観測される．

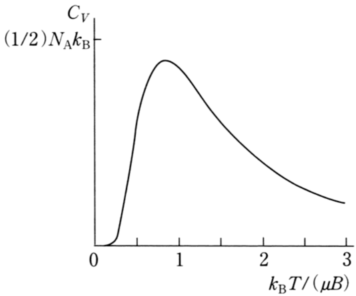


図 10.4 電子スピンに基づくモル定積熱容量の温度依存性

なお，(10.4.12) は

$k_{\mathrm{B}}T \gg \mu B$ のとき

$$S = Nk_{\mathrm{B}}\ln 2 \tag{10.4.15}$$

$k_{\mathrm{B}}T \ll \mu B$ のとき

$$S = Nk_{\mathrm{B}}\exp\left(-\frac{2\mu B}{k_{\mathrm{B}}T}\right) \tag{10.4.16}$$ [2)]

---

1) この種の熱容量は，系が有限個の離散的な準位をもつときに生じ，**ショットキー** (Schottkey) **熱容量**と呼ばれる．準位間のエネルギー間隔を ΔE とすれば，$\Delta E \cong k_{\mathrm{B}}T$ となる温度に C_V のピークがあり $T \to 0$ および $T \to \infty$ で 0 に近づく．

2) (10.4.12) の { } 内は $\mu B/(k_{\mathrm{B}}T) = x$ として，$\ln(e^x + e^{-x}) - x(e^x - e^{-x})/(e^x + e^{-x})$ と書ける．$T \to 0$ ($x \to \infty$) のとき，この式の第 1 項は $\ln e^x(1 + e^{-2x}) = x + \ln(1 + e^{-2x}) \cong x + e^{-2x}$，第 2 項は $-x(1 - e^{-2x})/(1 + e^{-2x}) \cong -x$ となるので両者の和は e^{-2x} である．

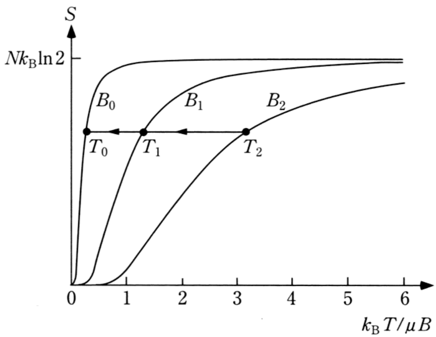


図 10.5 断熱消磁

となって，$T \to 0$ で $S \to 0$ となる．ただし，$B=0$ のときは，スピン準位 ε_1, ε_2 は縮退するので，$W=2^N$, $S=Nk_\mathrm{B}\ln 2$ となる．すなわち，$B=0$ のときは，$T=0$ で S はマクロな値となり，熱力学第 3 法則に反するように見える．しかし，上の取り扱いでは無視したスピン間の相互作用を考慮すると，スピン準位は分裂して，$T=0$ で系は分裂後の最低準位を占めるので，第 3 法則が成立する．

スピン間の相互作用は各スピンに一種の内部磁場 B_0 がはたらいているのと同等の効果を与える[1)]．**図 10.5** にエントロピーの温度変化を示す．図でスピンにはたらく磁場は $B_2 > B_1 > B_0$ で，B_0 は外部磁場が 0 の場合にはたらく内部磁場である (内部磁場の場合も (10.4.12) が成立するとした)．系を断熱にして外部磁場を減らしていった場合，断熱系ではエントロピーが保存されるから，系の状態は図の矢印の方向に変化する．S は $\mu B/(k_\mathrm{B}T)$ の関数であるから，図で $B_2/T_2 = B_1/T_1 = B_0/T_0$ が成立する．したがって，外部磁場が 0 となったときの系の温度は

$$T_0 = \frac{B_0}{B_2}T_2 \qquad (10.4.17)$$

1) 巻末参考書 (1) 参照.

となって，はじめの温度に比べて低くなる．このように断熱で外部磁場を 0 にする操作を**断熱消磁** (adiabatic demagnetization) という．(10.4.17) から，断熱消磁による到達温度は，はじめの温度が低いほど，また外部磁場が大きいほど低い．

(10.4.6) 以下の各式は，$\mu = (1/2)|g_N|\beta_N$ (ただし $\beta_N = e\hbar/(2m_P)$) とすれば，核スピン 2 準位系についても成り立つ ((A.1.15) 参照)．また，多準位系 ($I \neq 1/2$) についても同様な議論ができる．核スピンは磁気モーメントの値が電子スピンに比べて 1/1000 程度であり，スピン間の相互作用も小さいので，内部磁場 B_0 の値が小さくなり，断熱消磁による到達温度が低くなる．銅の核スピンを用い，5×10^{-3} K の試料を磁束密度 8 T から断熱消磁した場合，到達温度が 3×10^{-5} K になるという．なお，図 10.5 から，断熱消磁を繰り返しても有限回の操作では 0 K に達しないことがわかる．

問　題

10.1　エネルギー等分配則によると，振動の 1 自由度当たり $k_B T$ のエネルギーが分配されるから (p. 151,［例題 7.5］の解参照)，空洞の単位体積当たりのエネルギー分布は (10.1.8) より

$$E(\nu)\,d\nu = \frac{8\pi k_B T}{c^3}\nu^2\,d\nu \tag{1}$$

これを**レイリー-ジーンズ** (Rayleigh–Jeans) **の式**という．$h \to 0$ のとき，すなわち電磁場のエネルギー ε が連続的なとき ((10.1.11) 参照)，プランクの輻射公式 (10.1.10) は (1) と一致することを示せ．

10.2　デバイの理論において，単原子分子 N_0 個から成る固体の格子振動に基づくヘルムホルツエネルギーとエントロピーはそれぞれ次式で与えられることを示せ．

$$A = \frac{9}{8}N_0\hbar\omega_D + 3N_0 k_B T\ln(1 - e^{-\Theta_D/T}) - N_0 k_B T f_D\!\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \tag{2}$$

$$S = 3N_0 k_B\left\{\frac{4}{3}f_D\!\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) - \ln(1 - e^{-\Theta_D/T})\right\} \tag{3}$$

10.3　2 種の球形分子 A, B を含む溶液が A, B を含む蒸気と平衡状態にある．A, B 分子の大きさは等しく，すべての分子間の相互作用は無視できるものとする．ま

た，気相は理想混合気体とする．

(a) 液相における A, B の分子分配関数を q_{LA}, q_{LB}，分子数を N_{LA}, N_{LB} とすると，液相の分配関数が次式で表されることを示せ．

$$Q_L = \frac{(N_{LA}+N_{LB})!}{N_{LA}!N_{LB}!}{q_{LA}}^{N_{LA}}{q_{LB}}^{N_{LB}} \tag{4}$$

(b) 気相における A と B の分圧が次式で与えられることを示せ．ただし，$f_A(T)$，$f_B(T)$ は T の関数である．

$$P_A = \frac{N_{LA}}{N_{LA}+N_{LB}}\frac{k_BTf_A(T)}{q_{LA}} \qquad P_B = \frac{N_{LB}}{N_{LA}+N_{LB}}\frac{k_BTf_B(T)}{q_{LB}} \tag{5}$$

(c) A と B の純相の蒸気圧を ${P_A}^0(T), {P_B}^0(T)$ とすれば，溶液における気相の分圧は

$$P_A = \frac{N_{LA}}{N_{LA}+N_{LB}}{P_A}^0(T) \qquad P_B = \frac{N_{LB}}{N_{LA}+N_{LB}}{P_B}^0(T) \tag{6}$$

となることを示せ．これを**ラウル** (Roult) **の法則**と呼び，この法則が成り立つ溶液を**理想溶液** (ideal solution) という．

10.4 1 次元に並んだ $N(\gg 1)$ 個の原子系がある．各原子は上下の 2 方向に向くスピンをもっており，隣接する原子間にはスピンを同じ向きにそろえようとする相互作用がはたらいているとする[1)]．同じ向きの 1 対のスピンによる相互作用のエネルギーを $-J(J>0)$，i 番目のスピンを s_i とし，スピンの上向き，下向きの状態をそれぞれ $s_i=1, s_i=-1$ とする．

(a) 系全体のエネルギーは

$$E = -J\sum_{i=1}^{N-1} s_i s_{i+1} \tag{7}$$

で表されることを示せ．これを 1 次元の**イジング** (Ising) **模型**という．

(b) この系のヘルムホルツエネルギー，エントロピーおよびエネルギーを求めよ．ただし，$N\gg 1$ とする．

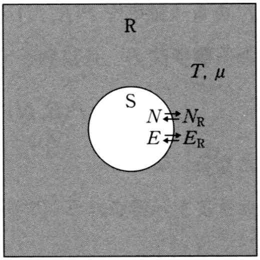
1) このような相互作用を**交換相互作用** (exchange interaction) と呼び**強磁性** (ferromagnetism) の原因となる．

11　グランドカノニカル集団

今まで，エネルギー一定の孤立系を対象とするミクロカノニカル集団および，外界とエネルギーを交換するが物質の出入りがない系（閉じた系）に適用されるカノニカル集団の統計熱力学について述べてきた．この章では，さらに一般的な系である，外界との間でエネルギーと物質の出入りがある系（開いた系）を取り上げる．このような系の熱平衡状態に適用される統計集団がグランドカノニカル集団である．

§11.1　グランドカノニカル集団の導入

§6.1では，着目する系と外部（熱だめ）とを合わせた系がミクロカノニカル集団を構成するものと考えて，カノニカル集団を導入した．この節でも，同様な方法でグランドカノニカル集団を導入する．そのためのモデルとして，着目する系Ｓおよびそれと接触してエネルギーと粒子のやりとりをする外部の系Ｒを考える（**図 11.1**）．簡単のため，粒子は１種類とする．また，ＲはＳに比べて十分大きいとする．全系Ｔ＝Ｓ＋Ｒを孤立系とすると，Ｔの平衡状態はミクロカノニカル集団を構成する．全系のエネルギーと粒子数は一定で次式が成り立つ．



$E_T = E + E_R = \text{const}$

$N_T = N + N_R = \text{const}$

図 11.1　グランドカノニカル集団の系のモデル

$$E_T = E + E_R \tag{11.1.1}$$

$$N_T = N + N_R \tag{11.1.2}$$

ただし，EとNは着目した系Ｓの，E_RとN_Rは外部の系Ｒのエネルギーと粒

子数である．なお，§6.1 の場合と同様に，(11.1.1) においても S と R の相互作用のエネルギーは無視している．S と R を接触した後の平衡状態では，S と R の温度と化学ポテンシャルは互いに等しい．それらの値を T, μ (粒子 1 個当たりのギブズエネルギー) とすると，R は S より十分大きいから T と μ は R が接触前にもっていた値と考えてよい．すなわち，R は熱源 (熱だめ) と粒子源を兼ねている[1)]．

さて，着目する系 S のエネルギーの揺らぎを ΔE, $E \sim E+\Delta E$ の状態数を $W(E,N)$ とする ($W(E,N)=D(E,N)\,\Delta E$, $D(E,N)$ は状態密度)．同様に全系 T と熱だめ R のエネルギーの揺らぎを $\Delta E_{\mathrm{T}}, \Delta E_{\mathrm{R}}$, 対応する状態数を $W_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}}, N_{\mathrm{T}})$, $W_{\mathrm{R}}(E_{\mathrm{R}}, N_{\mathrm{R}})$ とする．(11.1.1) と (11.1.2) から $\Delta E_{\mathrm{T}}=\Delta E+\Delta E_{\mathrm{R}}$ と $\Delta N_{\mathrm{T}}=\Delta N+\Delta N_{\mathrm{R}}$ が成立している[2)]．全系は孤立系であるから，ミクロカノニカル集団における等確率の原理を適用すると，S がエネルギー E, 粒子数 N をもつ確率を $P(E,N)$ として，S が $N, E \sim E+\Delta E$ のどれかの量子状態にある確率は

$$P(E,N)\,W(E,N)=\frac{W(E,N)\,W_{\mathrm{R}}(E_{\mathrm{R}}, N_{\mathrm{R}})}{W_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}}, N_{\mathrm{T}})} \qquad (11.1.3)$$

となる．よって

$$P(E,N)=\frac{W_{\mathrm{R}}(E_{\mathrm{R}}, N_{\mathrm{R}})}{W_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}}, N_{\mathrm{T}})} \qquad (11.1.4)$$

R のエントロピーは $S_{\mathrm{R}}(E_{\mathrm{R}}, N_{\mathrm{R}})=k_{\mathrm{B}}\ln W_{\mathrm{R}}(E_{\mathrm{R}}, N_{\mathrm{R}})$ であるから，$W_{\mathrm{R}}(E_{\mathrm{R}}, N_{\mathrm{R}})=\exp\{S_{\mathrm{R}}(E_{\mathrm{R}}, N_{\mathrm{R}})/k_{\mathrm{B}}\}$ である．同様に $W_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}}, N_{\mathrm{T}})=\exp\{S_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}}, N_{\mathrm{T}})/k_{\mathrm{B}}\}$ であるが，$S_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}}, N_{\mathrm{T}}) \cong S_{\mathrm{R}}(E_{\mathrm{T}}, N_{\mathrm{T}})$ とみなすことができるので，$W_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}}, N_{\mathrm{T}}) \cong \exp\{S_{\mathrm{R}}(E_{\mathrm{R}}+E, N_{\mathrm{R}}+N)/k_{\mathrm{B}}\}$ と書ける．したがって

$$P(E,N) \propto \frac{\exp\{S_{\mathrm{R}}(E_{\mathrm{R}}, N_{\mathrm{R}})/k_{\mathrm{B}}\}}{\exp\{S_{\mathrm{R}}(E_{\mathrm{R}}+E, N_{\mathrm{R}}+N)/k_{\mathrm{B}}\}} \qquad (11.1.5)$$

---

1) グランドカノニカル集団の S と R の例として，断熱壁で囲まれた広い部屋の中に置かれたコップの中の水を考えればよい．部屋の中の水蒸気が飽和蒸気圧に達しているとすると，コップの中の水が S でそれ以外が R である．なお，コップにふたをすると水分子の交換がなくなるので，カノニカル集団の例となる．

2) 前と同様に，$E_{\mathrm{R}} \gg E, N_{\mathrm{R}} \gg N$ であるから，$\Delta E_{\mathrm{T}} \cong \Delta E_{\mathrm{R}}$ とみなすことができる．

$E \ll E_{\mathrm{R}}, N \ll N_{\mathrm{R}}$ であるから

$$S_{\mathrm{R}}(E_{\mathrm{R}}+E, N_{\mathrm{R}}+N) \cong S_{\mathrm{R}}(E_{\mathrm{R}}, N_{\mathrm{R}}) + \frac{\partial S_{\mathrm{R}}}{\partial E_{\mathrm{R}}}E + \frac{\partial S_{\mathrm{R}}}{\partial N_{\mathrm{R}}}N$$

$$= S_{\mathrm{R}}(E_{\mathrm{R}}, N_{\mathrm{R}}) + \frac{E}{T} - \frac{\mu N}{T} \qquad (11.1.6)$$

ただし，熱力学の (1.6.4) 式，$dE = TdS - PdV + \mu dN$ から得られる式[1)]

$$\left(\frac{\partial S_{\mathrm{R}}}{\partial E_{\mathrm{R}}}\right)_{V_{\mathrm{R}}, N_{\mathrm{R}}} = \frac{1}{T_{\mathrm{R}}} = \frac{1}{T} \qquad \left(\frac{\partial S_{\mathrm{R}}}{\partial N_{\mathrm{R}}}\right)_{E_{\mathrm{R}}, V_{\mathrm{R}}} = -\frac{\mu_{\mathrm{R}}}{T_{\mathrm{R}}} = -\frac{\mu}{T} \qquad (11.1.7)$$

を用いた．(11.1.5) ～ (11.1.7) から

$$P(E, N) \propto e^{-(E-\mu N)/(k_{\mathrm{B}}T)} \qquad (11.1.8)$$

ここで，系 S がエネルギー E_i，粒子数 N の特定の量子状態にある確率を $P(E_i, N)$ とすると，$\sum_N \sum_i P(E_i, N) = 1$ であるから，上式から次式が得られる．

$$P(E_i, N) = \frac{e^{-(E_i-\mu N)/(k_{\mathrm{B}}T)}}{\Xi(T, V, \mu)} \qquad (11.1.9)$$

ただし，Ξ は**大分配関数** (grand partition function) と呼ばれ，次式で与えられる．

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_N \sum_i \exp \frac{-\{E_i(N) - \mu N\}}{k_{\mathrm{B}}T} \qquad (11.1.10)$$

上式でエネルギー固有値 E_i は粒子数 N に依存するので，それを明示するため $E_i(N)$ とした．

カノニカル集団の場合と同様に，上式の和は可能なすべての粒子数および量子状態 (縮退状態も区別する) についてとられる．したがって，$\sum_{N=0}^{\infty} \sum_{i(\mathrm{state})}$ と書いてもよい[2)]．また，E_i は系 S の粒子数 N の他に体積 V にも依存するから，Ξ は系の温度，体積，化学ポテンシャルの関数になる．左辺を $\Xi(T, V, \mu)$ としたのはそのためである．(11.1.9) は温度 T，化学ポテンシャル μ の大きな外部の系 (熱粒子源) に接して熱平衡にある系 (開いた系) の確率分布で，**グラ**

1) ただし U を E に，dn を dN に読み替えた．
2) N は有限であるが，後に述べるようにその分布は $\overline{N}$ の付近に集中しているので，$N=0 \sim \infty$ としても差し支えない．

ンドカノニカル分布 (grand canonical distribution) または**大正準分布**と呼ばれる．また，そのような統計集団を**グランドカノニカル集団** (grand canonical ensemble) または**大正準集団**という．(11.1.10) を次のように書き直すことができる．

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_N \left(\sum_i \exp \frac{-E_i(N)}{k_B T} \right) \exp \frac{\mu N}{k_B T}$$
$$= \sum_N \lambda^N Q(T, V, N) \qquad (11.1.11)$$

ただし

$$Q(T, V, N) \equiv \sum_i \exp \frac{-E_i(N)}{k_B T} \qquad \lambda \equiv \exp \frac{\mu}{k_B T} \qquad (11.1.12)$$

$Q(T, V, N)$ は N が指定されたときの分配関数である．また λ は**逃散能** (fugacity) と呼ばれる[1)]．

次に，(11.1.9) の分布を集団の理論 (アンサンブル理論) から求めてみよう．グランドカノニカル集団では着目する系Sの粒子数 N は一定ではない．系の取り得るエネルギー $E_i(N)$ も N に依存していろいろに変わり得る．そこで，全体で M 個の同じ構造の系 (アンサンブル) を考え，そのうち粒子数が N で i 番目のエネルギー固有状態 (エネルギー $E_i(N)$) にあるものの数を $M_i(N)$ 個とする．このような配置の数 W は，M 個のものを $M_i(N)$ 個ずつに分ける方法の数に等しいから

$$W = \frac{M!}{\prod_N M_1(N)!\, M_2(N)! \cdots M_i(N)! \cdots} \qquad (11.1.13)$$

カノニカル分布の場合と同様に W を極大にする分布 $\{M_i^*(N)\}$ が実現されると考える．ただし

$$M = \sum_N \sum_i M_i(N) \qquad (11.1.14)$$

1) $\mu = k_B T \ln \lambda$ となるので，λ は化学ポテンシャル (ある相から他の相へ移ろうとする能力) の尺度を与える．気体では，標準状態 (例えば，$P = 1\,\mathrm{bar}$) における λ と μ を $\lambda^\ominus$ と $\mu^\ominus$ とすれば，$\mu^\ominus = k_B T \ln \lambda^\ominus$ が成立するから，$\mu = \mu^\ominus + k_B T \ln(\lambda/\lambda^\ominus)$ と表される．これを理想気体の場合の式 ((1.6.26))，$\mu = \mu^\ominus + k_B T \ln(P/P^\ominus)$ と比較すると，$P \rightarrow \lambda$ の対応がある．

である．また，粒子数 N, i 番目の量子状態が現れる確率を $P_i(N)$, 熱平衡状態のエネルギーと粒子数を E, N とすると，それらの値は一定の平均値であるから

$$\overline{E} = \sum_N \sum_i P_i(N) E_i(N) \qquad \overline{N} = \sum_N \sum_i P_i(N) N \tag{11.1.15}$$

または，$P_i(N) = M_i(N)/M$ を用いると

$$M\overline{E} = \sum_N \sum_i M_i(N) E_i(N) \qquad M\overline{N} = \sum_N \sum_i M_i(N) N \tag{11.1.16}$$

そこで，(11.1.14)，(11.1.16) の束縛条件の下に

$$\begin{aligned} \ln W &= M(\ln M - 1) - \sum_N \sum_i M_i(N)(\ln M_i(N) - 1) \\ &= M \ln M - \sum_N \sum_i M_i(N) \ln M_i(N) \end{aligned} \tag{11.1.17}$$

の極値を与える $M_i(N)$ を求めることにする．

ラグランジュの未定係数法を用いると上の極値を求めるには

$$\begin{aligned} F = \ln W - \alpha\Big(\sum_N \sum_i M_i(N) - M\Big) - \beta\Big(\sum_N \sum_i M_i(N) E_i(N) - M\overline{E}\Big) \\ - \gamma\Big(\sum_N \sum_i M_i(N) N - M\overline{N}\Big) \end{aligned} \tag{11.1.18}$$

の極値を，$M_i(N)$ が独立に変化するものとして求めればよい．よって，$\partial F/\partial M_i(N) = 0$ $(N = 1, 2, \cdots ; i = 1, 2, \cdots)$ から

$$-\ln M_i(N) - 1 - \alpha - \beta E_i(N) - \gamma N = 0$$

$$\therefore\ M_i{}^*(N) = e^{-(1+\alpha) - \beta E_i(N) - \gamma N} \qquad N = 1, 2, \cdots ; i = 1, 2, \cdots \tag{11.1.19}$$

(11.1.14) から $\sum_N \sum_i M_i{}^*(N) = M$ であるから，(11.1.19) を用いて，$e^{-(1+\alpha)} \sum_N \sum_i e^{-\beta E_i(N) - \gamma N} = M$ となる．よって

$$M_i{}^*(N) = \frac{M e^{-\beta E_i(N) - \gamma N}}{\sum_N \sum_i e^{-\beta E_i(N) - \gamma N}} \tag{11.1.20}$$

上式で $M_i{}^*/M = P_i(N) = P(E_i, N)$ とおくと，熱平衡状態の分布は

$$P(E_i, N) = \frac{e^{-\beta E_i(N) - \gamma N}}{\sum_N \sum_i e^{-\beta E_i(N) - \gamma N}} \tag{11.1.21}$$

この式は

$$\beta = \frac{1}{k_{\mathrm{B}}T} \qquad \gamma = -\frac{\mu}{k_{\mathrm{B}}T} \tag{11.1.22}$$

ならば，(11.1.9) と一致する．すなわち，このときアンサンブル理論は前と同じ結果を与える．

次に (11.1.22) が成立することを示す．S と R が接触して熱平衡に到達した後に，S と R を切り離すとする．両者を切り離した後も S は熱平衡状態にある．孤立系であるから，このときの S のエネルギー，体積，粒子数を E, V, N とすると，エントロピーは

$$S(E, V, N) = k_{\mathrm{B}} \ln W(E, V, N) \tag{11.1.23}$$

ただし，$W(E, V, N)$ は系のエネルギーが $E \sim E + \varDelta E$ にある量子状態の数で，状態密度を $D(E, N)$ とすると $W = D(E, N)\varDelta E$ で与えられる．系の粒子数 N とエネルギー固有値が E_i にある確率が (11.1.21) であるから，系のエネルギーが $E \sim E + \varDelta E$ にある確率は

$$P(E, N)\, D(E, N)\varDelta E = \frac{e^{-\beta E(N) - \gamma N}}{\sum_N \sum_i e^{-\beta E_i(N) - \gamma N}}\, W(E, V, N) \tag{11.1.24}$$

となる．$W(E, V, N) = \exp\{S(E, V, N)/k_{\mathrm{B}}\}$ であるから，上式から

$$P(E, N)\, D(E, N)\, \varDelta E = \frac{1}{\sum_N \sum_i e^{-\beta E_i(N) - \gamma N}} \exp\left[-\left\{\beta E + \gamma N - \frac{S(E, V, N)}{k_{\mathrm{B}}}\right\}\right] \tag{11.1.25}$$

平衡状態では，$P(E, N)\, D(E, N)$ はこのときの N と E で極大のはずである．したがって，上式の｛　｝内は極小となる．よって，｛　｝内を E と N で偏微分して

$$\beta - \frac{1}{k_{\mathrm{B}}}\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = 0 \qquad \gamma - \frac{1}{k_{\mathrm{B}}}\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = 0$$

$(\partial S/\partial E)_{V,N} = 1/T, (\partial S/\partial N)_{E,V} = -\mu/T$ を上式に代入すると，(11.1.22) が得られる．したがって，(11.1.21) と (11.1.9) は一致する．

$\beta = 1/(k_{\mathrm{B}}T)$, $\gamma = -\mu/(k_{\mathrm{B}}T)$ のとき，(11.1.25) の E と N は極大 (平均値) になっているから，それを明示して (11.1.25) を書き直すと

$$P(\overline{E},\overline{N})\,D(\overline{E},\overline{N})\,\Delta E$$
$$=\frac{1}{\sum_N\sum_i e^{-\beta E_i(N)-\gamma N}}\exp\left[-\left\{\frac{\overline{E}}{k_{\mathrm{B}}T}-\frac{\overline{N}\mu}{k_{\mathrm{B}}T}-\frac{S(\overline{E},V,\overline{N})}{k_{\mathrm{B}}}\right\}\right] \quad (11.1.26)$$

§11.2　熱力学の状態量

粒子数が N である確率（E_i はどのような値をとってもよい）を $P(N)$ とすると，(11.1.9)，(11.1.12) から

$$P(N)=\sum_i P(E_i,N)$$
$$=\frac{1}{\Xi(T,V,\mu)}e^{\mu N/(k_{\mathrm{B}}T)}Q(T,V,N) \quad (11.2.1)$$

N のグランドカノニカル集団における平均値は

$$\overline{N}=\sum_N NP(N)$$
$$=\frac{1}{\Xi(T,V,\mu)}\sum_N Ne^{\mu N/(k_{\mathrm{B}}T)}Q(T,V,N) \quad (11.2.2)$$

(11.1.11) より

$$\left(\frac{\partial\Xi(T,V,\mu)}{\partial\mu}\right)_{T,V}=\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}\sum_N Ne^{\mu N/(k_{\mathrm{B}}T)}Q(T,V,N) \quad (11.2.3)$$

(11.2.2)，(11.2.3) から

$$\overline{N}=k_{\mathrm{B}}T\left[\frac{\partial}{\partial\mu}\ln\Xi(T,V,\mu)\right]_{T,V} \quad (11.2.4)$$

平衡状態においては N はこの平均値の付近に集中しているものと思われる．それを示すために $\overline{N}$ からの揺らぎ

$$(\Delta N)^2=\langle(N-\overline{N})^2\rangle=\overline{N^2}-\overline{N}^2 \quad (11.2.5)$$

を求めておこう．(11.2.2)，(11.2.3) から

$$\left(\frac{\partial\overline{N}}{\partial\mu}\right)_{T,V}$$
$$=\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}\frac{\Xi(T,V,\mu)\sum_N N^2e^{\mu N/(k_{\mathrm{B}}T)}Q(T,V,N)-\{\sum_N Ne^{\mu N/(k_{\mathrm{B}}T)}Q(T,V,N)\}^2}{\Xi(T,V,\mu)^2}$$

$$= \frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}(\overline{N^2} - \overline{N}^2)$$

$$\therefore\ (\varDelta N)^2 = k_{\mathrm{B}}T\left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$

ここで平均分子数密度を ρ とすれば，$\rho = \overline{N}/V$ であるから，上式は

$$(\varDelta N)^2 = k_{\mathrm{B}}TV\left(\frac{\partial \rho}{\partial \mu}\right)_T = k_{\mathrm{B}}T\frac{\overline{N}}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial \mu}\right)_T$$

この式に熱力学の関係式 (1.6.29) を用いると，次式が得られる．

$$(\varDelta N)^2 = k_{\mathrm{B}}T\,\overline{N}\,\rho\kappa_T \tag{11.2.6}$$

上式を用いて揺らぎのオーダーを見積もってみよう．(1.5.35) から $O(\kappa_T) = O(1/P)$，また理想気体 ($P = \rho k_{\mathrm{B}}T$) の場合を参考にすると，$O(\rho) = O(P/(k_{\mathrm{B}}T))$ であるから，$(\varDelta N)^2 = O(\overline{N})$ である．よって，相対的な揺らぎの幅は $\varDelta N/\overline{N} = O\left(1/\sqrt{\overline{N}}\right)$ となる．すなわち，N は $\overline{N}$ を中心とする鋭いピークを形成している．また，p.123，［例題 6.1］の場合と同様な方法で，E も $\overline{E}$ を中心とする鋭いピークを成すことが示される．

さて，(11.1.26) より

$$-\left\{\frac{\overline{E}}{k_{\mathrm{B}}T} - \frac{\overline{N}\mu}{k_{\mathrm{B}}T} - \frac{S}{k_{\mathrm{B}}}\right\} = \ln \varXi + \ln\{P(\overline{E},\overline{N})\,D(\overline{E},\overline{N})\,\varDelta E\}$$

(cf.(11.1.22))

この式を変形して

$$\overline{E} - \overline{N}\mu - TS = -k_{\mathrm{B}}T[\ln \varXi + \ln\{P(\overline{E},\overline{N})\,D(\overline{E},\overline{N})\,\varDelta E\}] \tag{11.2.7}$$

上式右辺の［　］内の第 1 項は $\langle N\rangle$ のオーダー (［例題 11.2］参照)，第 2 項は 1 のオーダー (p.124，［例題 6.2］の場合と同様) であるから，第 1 項に対して第 2 項は無視してもよい．また (11.2.7) の左辺は

$$-\overline{E} + \mu\overline{N} + TS = -E + G + TS = PV \tag{11.2.8}$$

を用いて $-PV$ となるから，次式が得られる．

$$PV(T, V, \mu) = k_B T \ln \Xi(T, V, \mu) \qquad (11.2.9)$$

ただし，右辺の大分配関数 Ξ の変数が T, V, μ であるから，左辺の PV の変数も同様にした．この式はカノニカル集団における $A(T, V, N) = -k_B T \times \ln Q(T, V, N)$ に相当するグランドカノニカル集団の基本式である．

(11.2.8) から

$$\begin{aligned} d(PV) &= -d\overline{E} + \mu d\overline{N} + \overline{N}\, d\mu + TdS + SdT \\ &= SdT + PdV + \overline{N}\, d\mu \qquad (11.2.10) \end{aligned}$$

ただし，(1.6.4) からの式 $d\overline{E} = TdS - PdV + \mu d\overline{N}$ を用いた．

よって

$$S = \left(\frac{\partial(PV)}{\partial T}\right)_{V,\mu} \quad P = \left(\frac{\partial(PV)}{\partial V}\right)_{T,\mu} \quad \overline{N} = \left(\frac{\partial(PV)}{\partial \mu}\right)_{T,V} \qquad (11.2.11)$$

となるから，これらの式に (11.2.9) を代入すれば，$S, P, \overline{N}$ が T, V, μ の関数として得られる[1]．

[例題 11.1]　次式が成り立つことを示せ．

$$\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right)_{V,\mu} = -\overline{E} + \mu \overline{N} \qquad (11.2.12)$$

[解]　(11.1.10) から

$$\begin{aligned} \Xi(T, V, \mu) &= \sum_N \sum_i \exp[-\{E_i(N) - \mu N\}\beta] \\ \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right)_{V,\mu} &= \frac{1}{\Xi} \sum_N \sum_i [-\{E_i(N) - \mu N\}] \exp[-\{E_i(N) - \mu N\}\beta] \\ &= \sum_N \sum_i [-\{E_i(N) - \mu N\}] \frac{\exp[-\{E_i(N) - \mu N\}\beta]}{\Xi} \\ &= \overline{-E_i(N) - \mu N} = -\overline{E} + \mu \overline{N} \end{aligned}$$

[例題 11.2]　$\ln \Xi$ のオーダーを評価せよ．

[解]　(11.2.12) の第 1 項から

$$O(\ln \Xi) = O(\beta \overline{E}) = O\{\overline{N}\, k_B T/(k_B T)\} = O(\overline{N})$$

1）新しい状態量 $\Omega \equiv -PV$ を定義すると，(11.2.9) と (11.2.11) は $\Omega(T, V, \mu) = -k_B T \ln \Xi(T, V, \mu)$, $S = -(\partial \Omega/\partial T)_{V,\mu}$ etc. となる．この場合，Ω はグランドポテンシャルまたは熱力学ポテンシャルと呼ばれる．

ただし，$\overline{E}=\overline{N}\,k_{\mathrm{B}}T$（理想気体の場合）とした．(4.5.9) から $O(\mu)=k_{\mathrm{B}}T$ であるから，(11.2.12) の第 2 項を用いても $O(\ln\Xi)=O(\overline{N})$ となる．

§11.3　理想気体への応用

一般に理想気体のように相互作用のない粒子の分配関数は粒子数を N とすると，(7.1.1) で与えられる．

$$Q(T,V,N)=\frac{1}{N!}\,q^N \tag{11.3.1}$$

ただし，q は各粒子の分配関数で，粒子の同等性を考慮する必要がある場合である（$1/N!$ の補正因子）．この式を (11.1.11) に代入すると

$$\Xi(T,V,\mu)=\sum_{N=0}^{\infty}\frac{1}{N!}\,(\lambda q)^N=\exp(\lambda q) \tag{11.3.2}$$

$$\lambda=e^{\mu/(k_{\mathrm{B}}T)} \tag{11.3.3}$$

(11.2.9) より

$$PV=k_{\mathrm{B}}T\ln\Xi=k_{\mathrm{B}}T\lambda q \tag{11.3.4}$$

ここで，単原子理想気体の場合を考えると，(7.1.7) より

$$q=V\left(\frac{2\pi Mk_{\mathrm{B}}T}{h^2}\right)^{3/2} \tag{11.3.5}$$

$$PV=k_{\mathrm{B}}T\lambda V\left(\frac{2\pi Mk_{\mathrm{B}}T}{h^2}\right)^{3/2} \tag{11.3.6}$$

ただし $q_{\mathrm{elec}}=1$ とした．(11.2.11) を用いて，熱力学の状態量を求めると

$$S=\left(\frac{\partial(PV)}{\partial T}\right)_{V,\mu}=k_{\mathrm{B}}\lambda V\left(\frac{2\pi Mk_{\mathrm{B}}T}{h^2}\right)^{3/2}\left(1+\frac{3}{2}-\frac{\mu}{k_{\mathrm{B}}T^2}\,T\right)$$

$$=k_{\mathrm{B}}\lambda V\left(\frac{2\pi Mk_{\mathrm{B}}T}{h^2}\right)^{3/2}\left(\frac{5}{2}-\frac{\mu}{k_{\mathrm{B}}T}\right) \tag{11.3.7}$$

$$P=\left(\frac{\partial(PV)}{\partial V}\right)_{T,\mu}=k_{\mathrm{B}}T\lambda\left(\frac{2\pi Mk_{\mathrm{B}}T}{h^2}\right)^{3/2} \tag{11.3.8}$$

$$\overline{N}=\left(\frac{\partial(PV)}{\partial\mu}\right)_{T,V}=k_{\mathrm{B}}T\lambda V\left(\frac{2\pi Mk_{\mathrm{B}}T}{h^2}\right)^{3/2}\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}=\lambda V\left(\frac{2\pi Mk_{\mathrm{B}}T}{h^2}\right)^{3/2} \tag{11.3.9}$$

(11.3.8), (11.3.9) より

$$PV = \overline{N}\, k_{\mathrm{B}} T \tag{11.3.10}$$

(11.3.7), (11.3.9) より

$$S = \overline{N}\, k_{\mathrm{B}} \left(\frac{5}{2} - \frac{\mu}{k_{\mathrm{B}} T} \right) \tag{11.3.11}$$

(11.3.3), (11.3.9) より

$$\mu = k_{\mathrm{B}} T \ln \lambda = k_{\mathrm{B}} T \ln \left\{ \frac{\overline{N}}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi M k_{\mathrm{B}} T} \right)^{3/2} \right\} \tag{11.3.12}$$

この式を (11.3.11) に入れて

$$S = \overline{N} k_{\mathrm{B}} \left[\ln \left\{ \frac{V}{\overline{N}} \left(\frac{2\pi M k_{\mathrm{B}} T}{h^2} \right)^{3/2} \right\} + \frac{5}{2} \right] \tag{11.3.13}$$

この式は $\overline{N} = N$ とするとミクロカノニカル集団の方法で求めた (5.2.58) と一致する．また，カノニカル集団からの式とも同じはずである（§6.3 (p.125) 参照．ミクロカノニカル集団とカノニカル集団の方法は同じ結論を与える）．

なお，(11.3.7) ～ (11.3.9) からわかるように，大分配関数 $\Xi(T, V, \mu)$ から得られる状態量の変数は T，V，μ である．通常の実験では μ を変数としないから，μ の代わりに N を変数とすることが望ましい．そのためには，上で (11.3.9) から (11.3.12) を導いたように，$N = N(T, V, \mu)$ の式を μ について解いて，$\mu = \mu(T, V, N)$ の式を得る必要がある．

［例題 11.3］　本節の式を用いて，単原子理想気体の他の状態量，G，A，E を T，V，N の関数で表し，ミクロカノニカル集団の式と一致することを示せ．ただし $\overline{N} = N$ とする．

［解］　(11.3.12), (11.3.10), (11.3.13) から

$$G = N\mu = N k_{\mathrm{B}} T \ln \left\{ \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi M k_{\mathrm{B}} T} \right)^{3/2} \right\}$$

$$A = G - PV = N k_{\mathrm{B}} T \left[\ln \left\{ \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi M k_{\mathrm{B}} T} \right)^{3/2} \right\} - 1 \right]$$

$$E = A + TS = \frac{3}{2} N k_{\mathrm{B}} T$$

上の式はミクロカノニカル集団の式 (5.2.62), (5.2.54), (5.2.57) と一致する．

§11.4　三つの集団の比較

前節では，理想気体を例にして，三つの集団，すなわちグランドカノニカル集団，カノニカル集団，ミクロカノニカル集団のどれを用いて計算しても同じ状態量が得られることを示した．これは一般的にも成り立つことである．

ミクロカノニカル集団では，エネルギー E と粒子数 N が指定される．カノニカル集団では，E の指定を外して，エネルギーの異なるミクロカノニカル集団を $\exp(-E/(k_BT))$ に比例する重みで足し合わせる．グランドカノニカル集団では N の指定も外して，粒子数の異なるカノニカル集団を $\exp(\mu N/k_BT)$ に比例する重みで加える．

カノニカル集団ではマクロな状態量である内部エネルギー $(=\overline{E})$ は

$$\overline{E} = k_BT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{V,N} \qquad Q = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_BT}\right) \qquad \text{(cf. (6.2.3))} \quad (11.4.1)$$

で求められる．エネルギーは $\overline{E}$ のまわりで揺らいでいるが，相対的な揺らぎは $\Delta E/\overline{E} = O(1/\sqrt{N})$ であって（(6.2.13)），N が十分大きいときはその値は無視できる．したがって，ミクロカノニカル集団の方法で，あらかじめマクロなエネルギー $E(=\overline{E})$ を指定しておいても，カノニカル集団の場合と同じ結論が得られるのである．一方，グランドカノニカル集団では E も N も変わる．粒子数の平均値は

$$\overline{N} = k_BT\left[\frac{\partial}{\partial \mu}\ln \Xi(T, V, \mu)\right]_{T,V} \qquad \Xi(T, V, \mu) = \sum_N \sum_i \exp\frac{-\{E_i(N) - \mu N\}}{k_BT} \qquad \text{(cf. (11.2.4))} \quad (11.4.2)$$

で求められる．粒子数 N は $\overline{N}$ のまわりで揺らいでいるが，相対的な揺らぎは $\Delta N/\overline{N} = O(1/\sqrt{\overline{N}})$ であって（(11.2.6) の下の解説参照），$\overline{N}$ が十分大きいときはその値は無視できる．したがって，カノニカル集団の方法で，あらかじめ $N(=\overline{N})$ を指定しておいても，グランドカノニカル方法を用いたときと同じ結果となるのである．**表 11.1** に三つの集団をまとめておく．

表 11.1　三つの集団

ミクロカノニカル集団

条　件	孤立系（E，N が一定）
状態数	$W(E,V,N)=\sum_{\text{state}}1$
状態量 a)	$S(E,V,N)=k_{\mathrm{B}}\ln W(E,V,N)$ $dS=dE/T+(P/T)dV-(\mu/T)dN$

カノニカル集団

条　件	熱源と接触（N が一定）
分配関数	$Q(T,V,N)=\sum_{i(\text{state})}\exp\{-E_i/(k_{\mathrm{B}}T)\}$
状態量 a)	$A(T,V,N)=-k_{\mathrm{B}}T\ln Q(T,V,N)$ $dA=-SdT-PdV+\mu dN$

グランドカノニカル集団

条　件	熱粒子源と接触
大分配関数	$\Xi(T,V,\mu)=\sum_{N}\sum_{i(\text{state})}\exp\{-(E_i(N)-\mu N)/(k_{\mathrm{B}}T)\}$
状態量 a)	$PV(T,V,\mu)=k_{\mathrm{B}}T\ln\Xi(T,V,\mu)$ $d(PV)=SdT+PdV+Nd\mu$

a) S，A，PV 以外の状態量は微分式を用いて求められる．
例えば，ミクロカノニカル集団の場合
$(\partial S/\partial E)_{V,N}=1/T,\ (\partial S/\partial V)_{E,N}=P/T, (\partial S/\partial N)_{E,V}=-\mu/T.$

§11.5　その他の集団

いままで三つの集団について述べてきたが，それ以外の集団も提案されているので紹介しておこう．まず，表 11.1 からミクロカノニカル集団では

$$\ln W(E,V,N)=S/k_{\mathrm{B}} \tag{11.5.1}$$

が成立する．また，カノニカル集団では，$\beta=1/(k_{\mathrm{B}}T)$ として

$$\ln\sum_{i(\text{state})}\exp\{-\beta E_i(V,N)\}=-\beta A(T,V,N) \tag{11.5.2}$$

である．上式は $W(E_i,V,N)$ が，系のエネルギー固有値 E_i における縮退度に相当するから

$$\ln\sum_{i}W(E_i,V,N)\exp\{-\beta E_i(V,N)\}=-\beta A(T,V,N) \tag{11.5.3}$$

と書ける．これは体積 V と粒子数 N が一定値をもち，エネルギー E_i がいろいろな値をもつ系から成る集団についての式である．上式では E_i について和をとったので，ミクロカノニカル集団の変数 E が消えて，β を通して変数 T

が新しく導入されたのである．上と同様に考えると，表 11.1 からグランドカノニカル集団では

$$\ln \sum_{i,N} W(E_i, V, N) \exp\{-\beta E_i(V, N)\} \exp(\beta\mu N) = \beta PV(T, V, \mu) \quad (11.5.5)$$

これは一定の V をもち，N と E_i がいろいろな値をもつ集団についての式である．上式では新たに $\exp(\beta\mu N)$ を掛けて，E_i と N について和をとったので，ミクロカノニカル集団の変数 E と N が T と μ に変わっている．なお，(11.5.3) と (11.5.5) において，カノニカル集団とグランドカノニカル集団の分配関数は

$$Q(T, V, N) = \sum_i W(E_i, V, N) \exp\{-\beta E_i(V, N)\} \quad (11.5.6)$$

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{i,N} W(E_i, V, N) \exp\{-\beta E_i(V, N)\} \exp(\beta\mu N) \quad (11.5.7)$$

である．また，ミクロカノニカル集団の分配関数は (11.5.1) ～ (11.5.3) の比較から $W(E, V, N)$ と考えてよい．

三つの集団についての式 (11.5.1)，(11.5.3)，(11.5.5) の左辺と右辺を比べると $\ln W = \beta TS$ とおけばよいことがわかる．すなわち

$$\ln W(E, V, N) = \beta TS (= S/k_B) \quad (11.5.8)$$

$$\ln \sum_i W(E_i, V, N) \exp\{-\beta E_i(V, N)\} = \beta TS - \beta E = -\beta A(T, V, N) \quad (11.5.9)$$

$$\ln \sum_{i,N} W(E_i, V, N) \exp\{-\beta E_i(V, N)\} \exp(\beta\mu N) = \beta TS - \beta E + \beta\mu N = \beta PV(T, V, \mu) \quad (11.5.10)$$

ただし，$\mu N = G$ である．これらの式から類推して次の集団についての諸式が導ける[1)]．

$$\ln \sum_N W(E, V, N) \exp(\beta\mu N) = \beta TS + \beta\mu N = \beta H(E, V, \beta\mu) \quad (11.5.11)$$

$$\ln \sum_j W(E, V_j, N) \exp(-\beta PV_j) = \beta TS - \beta PV = \beta[TS - PV](E, N, \beta P) \quad (11.5.12)$$

1) T. L. Hill : *J. Chem. Phys.*, **29**, 1423 (1958).

$$\ln \sum_{i,j} W(E_i, V_j, N) \exp\{-\beta E_i(V_j, N)\} \exp(-\beta PV_j)$$
$$= \beta TS - \beta E - \beta PV = -\beta G(T, P, N) \qquad (11.5.13)$$

$$\ln \sum_{j,N} W(E, V_j, N) \exp(\beta\mu N) \exp(-\beta PV_j)$$
$$= \beta TS + \beta\mu N - \beta PV = \beta E(E, \beta\mu, \beta P) \qquad (11.5.14)$$

(11.5.11) ～ (11.5.14) が正しいことは確かめられている．上で重要な式は (11.5.13) の TPN 集団である．実験は定温，定圧で行われることが多いからである．その分配関数は

$$\Delta(T, P, N) = \sum_{i(\text{state}), j} \exp[-\{E_i(V_j, N) + PV_j\}/(k_B T)] \qquad (11.5.15)$$[1)]

で

$$G(T, P, N) = -k_B T \ln \Delta(T, P, N) \qquad (11.5.16)$$

が成り立つ．なお，(11.5.15) の古典論による表現は，系の自由度を f，座標と運動量をまとめて，$q = (q_1, q_2, \cdots, q_f)$，$p = (p_1, p_2, \cdots, p_f)$ として，非局在系について示すと

$$\Delta(T, P, N) = \frac{1}{N!h^f V_0} \int \exp[-\{H(q,p) + PV\}/(k_B T)]\, dqdpdV$$
$$= \frac{1}{V_0} \int [Q(T, V, N) \exp\{-PV/(k_B T)\}]\, dV \qquad (\text{cf.}(6.3.12)) \qquad (11.5.17)$$

ただし，V_0 は体積の次元をもつ量で，$\Delta(T, P, N)$ を無次元にするために付け加えられたものであり，平均値の計算には影響しない．

問　　題

11.1　大分配関数 Ξ を用いて，粒子数 $\overline{N}$，エネルギー $\overline{E}$，ギブズエネルギー G，およびヘルムホルツエネルギー A を表せ．

---

1) 分配関数は通常この形で表現されるが，不連続な体積がどのようなものかよくわからない．W. B. Brown (*Mol. Phys.*, **1**, 68 (1958)) は，$P = -dE_i(V_i, N)/dV_i$ の解として V_i を定義した．このとき，$\Delta = \sum_{i(\text{state})} \exp[-\{E_i(V_i(P), N) + PV_i(P)\}/(k_B T)]$ となって，上述の不都合が解消される．

11.2　シャノンのエントロピーに相当する式 ((6.2.8))

$$S = -k_{\mathrm{B}} \ln \sum_i P_i \ln P_i \tag{1}$$

がグランドカノニカル集団の場合にも成立することを示せ.

11.3　相互作用のない粒子からなる系において，1粒子のエネルギー準位 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \cdots$ を $n_1, n_2, \cdots$ 個の粒子が占めているとする．このような状態 $\{n_k\} \equiv (n_1, n_2, \cdots)$ の確率を $P(\{n_k\})$ とすると

$$P(\{n_k\}) = \prod_k p(n_k) \tag{2}$$

となることを示せ．ただし $p(n_k)$ は

$$p(n_k) = \frac{e^{-(\varepsilon_k - \mu)n_k/(k_{\mathrm{B}}T)}}{\xi(T, V, \mu)} \qquad \xi(T, V, \mu) = \sum_{n_k} e^{-(\varepsilon_k - \mu)n_k/(k_{\mathrm{B}}T)} \tag{3}$$

で表され，1粒子状態 ε_k を占める粒子についてのグランドカノニカル分布に相当する.

11.4　前問の系において，n_i の平均値を $\bar{n}_i$ とすると，次式が成立することを示せ.

$$\bar{n}_i = -k_{\mathrm{B}} T \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \varepsilon_i} \tag{4}$$

12 液　体

気体は分子密度 N/V が小さいので，分子間相互作用を無視した理想気体を出発点として，それに補正を加えることによって考察を進めることができる．これが非理想気体におけるビリアル展開の方法である（第 9 章）．一方，固体（結晶）では，分子密度は大きいが，分子が格子点に規則正しく配列している．したがって，この構造を出発点として，格子点のまわりの分子の微小な熱振動を考慮すればよい（第 10 章）．ところが，液体では分子間に強い相互作用が存在すると同時に，分子配列に規則性がないので，理論的な取り扱いが困難となる．この章では，以下で述べる分布関数理論を用いる方法と近年進歩している分子シミュレーションによる方法を中心として液体の平衡状態を論じる．

§12.1 液体の取り扱い

図 12.1 に通常の物質の状態図を示す．図の TO, TA, TC の線上では，それぞれ気体と固体，固体と液体，気体と液体が共存する．したがって，これらの線は昇華曲線，融解曲線，蒸発曲線に対応する．T 点は気体，固体，液体が共存する **3 重点** (triple point) である．また，蒸発曲線 TC の終点 C が**臨界点**

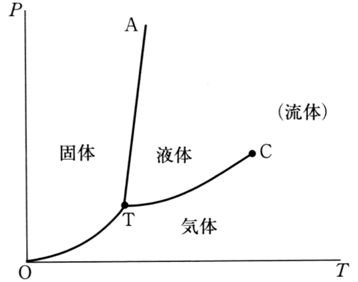


図 12.1　状態図

(critical point) である．温度が臨界温度より高いとき，または圧力が臨界圧力より高いときは気体と液体の区別がつかない．このような状態を**流体** (fluid) と呼ぶ．ただし，流体という言葉は気体と液体の総称としても使われる．

液体で問題となるのは，はじめに述べた難しさの他に，分子ごとに相互作用の性質が異なることである．例えば，(1) ファン・デル・ワールス力で相互作用する球形分子 (Ar, CH_4 など)，(2) 等核 2 原子分子 (H_2, N_2 など，ファン・デル・ワールス力の他に，4 重極モーメントに基づく力がはたらく)，(3) 金属原子 (Na, Hg など，クーロン力がはたらく)，(4) 異核 2 原子分子 (HBr など，電気双極子モーメントに基づく力がはたらく)，(5) 水素結合をする分子 (H_2O, NH_3 など)，(6) 大きい内部自由度をもつ分子 (有機分子など)，(7) 溶液を構成する分子 (非電解質，および電解質溶液) などは，それぞれ，液体状態で異なった相互作用をもつ．この章では，最も簡単な (1) の球形分子を主に扱うことにする．

液体を取り扱う理論を大別すると次の三つになる．

(1) **格子理論** (lattice theory)　液体においても，固体と同様な構造を考えて，各分子が格子点のまわりで他の分子と相互作用しながら運動しているというモデルである．分子の運動は格子点の近くの「細胞」に限定されているので細胞理論とも呼ばれる[1)]．

(2) **分布関数理論** (distribution-function theory)　液体中の各分子の位置の分布を表す関数を分布関数 (distribution function) という．分布関数を用いて分配関数を表し，統計力学的計算を行う方法である[1),2)]．

(3) **摂動理論** (perturbation theory)　分子間の相互作用ポテンシャル U を $U = U_N + U'$ とおく．U_N は適当に選んだ標準系のポテンシャル，U' はそれに対する摂動で，分配関数が摂動項で展開される．標準系としては剛体球からなる系が使われることが多い[3)] (脚注次頁)．

---

1) a) 巻末参考書 (4)，(24)，(25)，b) H. T. Hill : Statistical Mechanics, McGraw-Hill (1956)，c) 広池和夫 : 統計力学，サイエンス社 (1976)．

2) 巻末参考書 (11)，(13)．

これらの理論に加えて最近急速に進歩しているのが，計算機実験である「コンピューターシミュレーション」である[4]．シミュレーションの方法には，分子動力学法とモンテカルロ法があるが，いずれも数百から数万の分子を用いてかなり正確に液体の巨視的性質を再現することができる．

以下では，最もよく研究されており，良い結果が得られる分布関数の方法について述べる．また，コンピューターシミュレーションの方法を簡単に紹介し，分布関数の方法を検討する．

§12.2 分布関数

以下，簡単のため，希ガス原子のような単原子分子からなる液体を扱うことにする．各分子は並進の自由度しかもたないので，古典統計が成立する．分子の質量を M，分子数を N，分子間の相互作用ポテンシャルを $U(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N)$ とすると，分配関数は (9.2.1) ～ (9.2.3) を参照して

$$Q = \left(\frac{2\pi M k_{\mathrm{B}} T}{h^2}\right)^{3N/2} \Omega$$

$$\Omega = \frac{1}{N!}\int_V \exp\{-U(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N)/(k_{\mathrm{B}}T)\}\, d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \cdots d\boldsymbol{r}_N \tag{12.2.1}$$

後の都合を考えて上式を次のように書き直す．

$$Q = \frac{1}{N!\lambda_T{}^{3N}} Z_N$$

$$Z_N = \int_V \exp\{-U(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N)/(k_{\mathrm{B}}T)\} d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \cdots d\boldsymbol{r}_N \tag{12.2.2}$$

ただし，$\lambda_{\mathrm{T}} = \{h^2/(2\pi M k_{\mathrm{B}} T)\}^{1/2}$ は熱的波長である（(4.5.11) 参照)．

さて，N 個の分子からなる液体中で，$\boldsymbol{r}_1$ にある体積素片 $d\boldsymbol{r}_1$ の中に分子 1 を見出す確率は

$$P^{(1)}(\boldsymbol{r}_1)\, d\boldsymbol{r}_1 = \frac{\int_V \exp\{-U(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N)/(k_{\mathrm{B}}T)\}\, d\boldsymbol{r}_2 \cdots d\boldsymbol{r}_N}{Z_N} d\boldsymbol{r}_1$$

---

3) 巻末参考書 (11)，(25) および前頁脚注 1 c) 文献．

4) 巻末参考書 (26)～(29)．

ただし，上式で他の分子 $2, 3, \cdots, N$ はどこにあってもよいとしている．分子は N 個あるから，体積素片 $d\boldsymbol{r}_1$ の中にどれか一つの分子を見出す確率は

$$\rho^{(1)}(\boldsymbol{r}_1)\,d\boldsymbol{r}_1 = N\,\frac{\displaystyle\int_V \exp\{-U(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N)/(k_\mathrm{B}T)\}\,d\boldsymbol{r}_2 \cdots d\boldsymbol{r}_N}{Z_N}\,d\boldsymbol{r}_1 \tag{12.2.3}$$

(12.2.2) と (12.2.3) から，$\int_V \rho^{(1)}(\boldsymbol{r}_1)\,d\boldsymbol{r}_1 = N$ が成り立つ．液体全体では分子は N 個あるからこれは当然な結果である．$\rho^{(1)}(\boldsymbol{r}_1)\,d\boldsymbol{r}_1$ は体積素片 $d\boldsymbol{r}_1$ 中の分子数に相当すると考えてよい．均一な液体の場合には $\rho^{(1)}(\boldsymbol{r}_1)$ は $\boldsymbol{r}_1$ によらない．この場合，分子密度を $\rho\,(=N/V)$ とすると

$$\rho^{(1)}(\boldsymbol{r}_1) = \rho \tag{12.2.4}$$

である．次に，$\boldsymbol{r}_1$ にある体積素片 $d\boldsymbol{r}_1$ 中に分子 1 を，$\boldsymbol{r}_2$ にある体積素片 $d\boldsymbol{r}_2$ 中に分子 2 を見出す確率は（他の分子の位置は問わない）

$$P^{(2)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\,d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 = \frac{\displaystyle\int_V \exp\{-U(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N)/(k_\mathrm{B}T)\}\,d\boldsymbol{r}_3 \cdots d\boldsymbol{r}_N}{Z_N}\,d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2$$

二つの分子を選び出す方法の数は $N(N-1)$ であるから，$d\boldsymbol{r}_1$ にどれか一つの分子を，$d\boldsymbol{r}_2$ に他の一つの分子を見出す確率は

$$\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\,d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 = N(N-1)\,\frac{\displaystyle\int_V \exp\{-U(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N)/(k_\mathrm{B}T)\}\,d\boldsymbol{r}_3 \cdots d\boldsymbol{r}_N}{Z_N}\,d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \tag{12.2.5}$$

である．$\rho^{(1)}(\boldsymbol{r}_1)$ を **1 体分布関数** (single particle distribution function)，$\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)$ を **2 体分布関数** (pair distribution function) という．一般に **n 体分布関数** (n particle distribution function) は次のようになる．

$$\rho^{(n)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)!}\,\frac{\displaystyle\int_V \exp\{-U(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N)/(k_\mathrm{B}T)\}\,d\boldsymbol{r}_{n+1} \cdots d\boldsymbol{r}_N}{Z_N} \tag{12.2.6}$$

$\rho^{(n)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_n)\,d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \cdots d\boldsymbol{r}_n$ は N 個の分子から任意に選ばれた n 個の分子が，$\boldsymbol{r}_1$ にある体積素片 $d\boldsymbol{r}_1$ に，$\boldsymbol{r}_2$ にある体積素片 $d\boldsymbol{r}_2$ に，…，$\boldsymbol{r}_n$ にある体積素片 $d\boldsymbol{r}_n$ に各一つずつ存在する確率である．上式と (12.2.2) から

$$\int_V \rho^{(n)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_n)\,d\boldsymbol{r}_1 \cdots d\boldsymbol{r}_n = \frac{N!}{(N-n)!} \qquad (12.2.7)$$

以上の式はカノニカル集団を用いた場合であるが，グランドカノニカル集団を適用すると，大分配関数は (11.1.11), (11.1.12) より

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N Q(T, V, N) \qquad \lambda = \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \qquad (12.2.8)$$

上式の Q に古典論の式 (12.2.2) を用いて

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\lambda^N Z_N}{N!\lambda_T{}^{3N}} \qquad (12.2.9)$$

この場合，n 体分布関数は

$$\rho^{(n)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_n) =$$
$$\frac{1}{\Xi} \sum_{N=n}^{\infty} \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\lambda^N}{N!\lambda_T{}^{3N}} \int_V \exp\{-U(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N)/(k_B T)\}\,d\boldsymbol{r}_{n+1} \cdots d\boldsymbol{r}_N$$
$$(12.2.10)^{1)}$$

この式の両辺を $\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_n$ で積分すると

$$\int_V \rho^{(n)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_n)\,d\boldsymbol{r}_1 \cdots d\boldsymbol{r}_n = \overline{\frac{N!}{(N-n)!}} \qquad (12.2.11)$$

が得られる[2]．ただし上式の右辺はグランドカノニカル集団における平均値である．

§12.3　動径分布関数

原点Oに一つの分子がある場合，原点から r の距離にある体積素片 $d\boldsymbol{r}$ の中にある分子数を $\rho g(r)\,d\boldsymbol{r}$ として，$g(r)$ を**動径分布関数** (radial distribution function) という (**図 12.2**)．原点にある分子が他の分子に全く影響を与えない

1) n 体分布関数であるから全分子数 N は n 以上でなければならない．

2) $n \ll \langle N \rangle$ の場合，$\sum_{N=0}^{\infty}$ と $\sum_{N=n}^{\infty}$ の相違は無視してよい．p. 229 脚注 2) 参照．

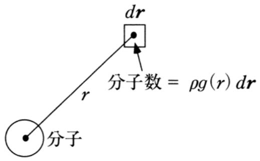


図 12.2　動径分布関数 $g(r)$ の説明図

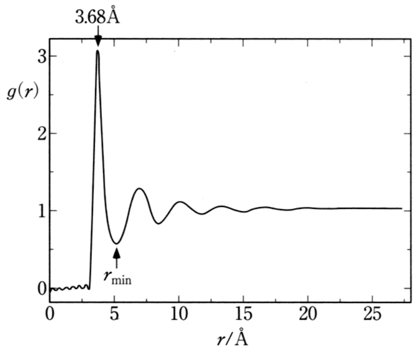


図 12.3　85 K の液体アルゴンの動径分布関数

ならば，$g(r)=1$ のはずである．しかし，実際には影響があるので，一般に $g(r)\neq 1$ となる．**図 12.3** に実験で求められた 85 K の液体アルゴンの動径分布関数を示す（実験法については後述）[1]．図において，$g(r)$ は r が 0 から 3.4 Å（Ar の直径）付近までは 0 である（小さい振動は擬信号による）．これは，原点に分子があるので，他の分子がこの領域に入り込めないためである．$g(r)$ の最初のピークは 3.68 Å にある．球形分子を最密充填した場合，中央の分子を最近接の 12 個（横方向に 6 個，上下に各 3 個ずつ）の分子が取り囲むはずである．実際，図 12.3 の $g(r)$ を用いて，最初の極小値 $r_{\min}$ までの分子数を求めると，$r\sim r+dr$ の球殻の体積は $4\pi r^2\,dr$ であるから

$$n_1=\int_0^{r_{\min}}\rho g(r)\cdot 4\pi r^2\,dr=4\pi\rho\int_0^{r_{\min}}g(r)\,r^2\,dr$$

となる．85 K における Ar の分子密度（$\rho=0.0213$ Å^{-3}）と右辺の数値積分の結果を用いると n_1 の値は 12.2 となる[2]．すなわち，図の最初のピークは，分子を剛体球と考えて，ほぼ最近接の分子数で説明されるのである．第 2，第 3，

1） J. L.Yarnell, M. J. Katz, R. G. Wenzel, S. H. Koenig：*Phys. Rev.*, **7**, 2130 (1973).

2） 極小値を与える r の値は $g(r)$ と $g(r)r^2$ とで異なる．それらの値は，それぞれ，$r_{\min}=5.45$ Å と $r'_{\min}=5.04$ Å である．積分を $r'_{\min}$ まで実行すると $n_1=11.7$ となる．

… のピークは第 1 ピークからほぼ 3.2 Å の間隔で現れる．これらのピークは最近接分子を取り囲む第 2 層，第 3 層，… の分子によるものと考えられる．そして，r が十分大きくなると，図からもわかるように，原点の分子の影響は無視できるようになり

$$\lim_{r\to\infty} g(r) = 1 \tag{12.3.1}$$

前節で述べた 2 体分布関数 $\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\,d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2$ は，一方の分子が $\boldsymbol{r}_1$ のまわりの体積素片 $d\boldsymbol{r}_1$ にあり，他方の分子が $\boldsymbol{r}_2$ のまわりの体積素片 $d\boldsymbol{r}_2$ にあるような分子対の数と考えてよい[1]．このような分子対の数は均一な液体では $\rho d\boldsymbol{r}_1 \cdot \rho g(|\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1|)\,d\boldsymbol{r}_2$ となるから

$$\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \rho^2 g(|\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1|) = \rho^2 g(r_{12}) \tag{12.3.2}$$

この式は次のように考えても導ける．$\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\,d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2$ が $\boldsymbol{r}_1$ のまわりの体積素片 $d\boldsymbol{r}_1$ にある分子 $\rho^{(1)}(\boldsymbol{r}_1)\,d\boldsymbol{r}_1$ 個と $\boldsymbol{r}_2$ のまわりの体積素片 $d\boldsymbol{r}_2$ にある分子 $\rho^{(1)}(\boldsymbol{r}_2)\,d\boldsymbol{r}_2$ 個の間の分子対の数であるから，$\boldsymbol{r}_1$ にある分子 1 個当たり $\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\,d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2/\rho^{(1)}(\boldsymbol{r}_1)\,d\boldsymbol{r}_1 = \rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\,d\boldsymbol{r}_2/\rho^{(1)}(\boldsymbol{r}_1)$ 個の分子が $\boldsymbol{r}_2$ のまわりの体積素片 $d\boldsymbol{r}_2$ にある．したがって，$\boldsymbol{r}_1$ に分子 1 個があるとき $\boldsymbol{r}_2$ における平均分子密度は $\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)/\rho^{(1)}(\boldsymbol{r}_1)$ となり，それを $\rho g(r_{12})$ とおけば (12.3.2) が得られる．上と同様に考えて，$\boldsymbol{r}_1$ と $\boldsymbol{r}_2$ に分子が 1 個ずつあるとき $\boldsymbol{r}_3$ のまわりの体積素片 $d\boldsymbol{r}_3$ にある分子数は $\rho^{(3)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_3)\,d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 d\boldsymbol{r}_3/\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\,d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2$ となる[2]．よって，$\boldsymbol{r}_1$ と $\boldsymbol{r}_2$ に分子が 1 個ずつあるとき，$\boldsymbol{r}_3$ における平均分子密度は $\rho^{(3)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_3)/\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)$ である．

動径分布関数 $g(r)$ は実験的には液体による X 線散乱強度の角度分布を測定することによって求められる．**図 12.4 (a)** において，1 個の原子によって散乱角 ϕ で散乱される X 線（波長 λ）の強度は

$$I_{\mathrm{a}}(s) = I_{\mathrm{e}} f^2(s) \qquad s = \frac{2\pi}{\lambda}\sin\frac{\phi}{2} \tag{12.3.3}$$

---

1) $\int_V \rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\,d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 = N(N-1)$ は選択可能な分子対の総数を与える．

2) $\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\,d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2$ で割った理由は，$\boldsymbol{r}_1$ と $\boldsymbol{r}_2$ にある分子 1 対当たりを求めるためである．

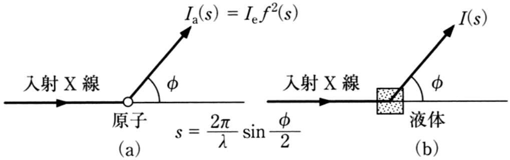


図 12.4 試料による X 線の散乱．(a) 原子，(b) 液体

である[1]．ただし I_e は 1 個の電子による散乱強度，$f(s)$ は原子内の電子配置によって決まる ϕ の関数で電子散乱因子と呼ばれる．次に N 個の原子（単原子分子）からなる液体試料による散乱強度は，各原子が独立に X 線を散乱するとすれば $NI_e f^2(s)$ となるはずである．しかし，各原子は液体中の異なった場所で X 線を散乱するので，散乱波が互いに干渉して，その強度は

$$I(s) = NI_e f^2(s)\{1 + i(s)\} \tag{12.3.4}$$

となる．上式の右辺の $i(s)$ は干渉効果に基づくもので，ϕ の変化に伴って散乱波が互いに強め合うときは $i(s) > 0$，打ち消し合うときは $i(s) < 0$ となる．したがって，$i(s)$ は液体中の原子配置を反映しており，動径分布関数を用いて次式のように表される．

$$i(s) = 4\pi\rho \int_0^\infty \frac{r\{g(r) - 1\}}{s} \sin(sr)\, dr \tag{12.3.5}$$

図 12.5 の曲線 (a) は 84.25 K の液体 Ar の $I(s)/I_e N = f^2\{1 + i(s)\}$ と $(\sin\phi)/\lambda$ の関係を示す[2]．図の曲線 (b) は f^2 と $(\sin\phi)/\lambda$ の関係である．s が小さいとき曲線 (a) が (b) からずれているのは，液体中で分子の位置の相関，すなわち構造があるからである．s が大きくなると (12.3.4), (12.3.5) からもわかるように $i(s)$ は 0 に近づき，$I(s)/I_e N$ は f^2（原子の曲線）と一致するようになる．(12.3.5) から

$$\frac{si(s)}{4\pi\rho} = \int_0^\infty r\{g(r) - 1\} \sin(sr)\, dr$$

---

1) (12.3.3) ～ (12.3.5) の誘導については，巻末参考書 (24) 参照．
2) 巻末参考書 (24)．

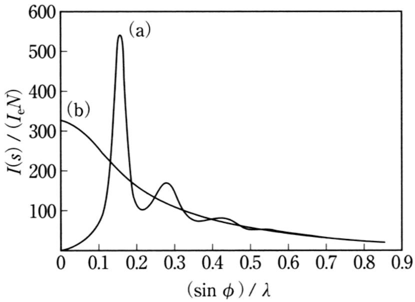


図 12.5　アルゴンのX線回折強度．(a) 液体，(b) 原子．これらの曲線から $i(s)$ が求められる（(12.3.4) 参照）．

上式の右辺は $r\{g(r)-1\}$ のフーリエ正弦変換の形になっているから，逆変換をとると

$$r\{g(r)-1\} = \frac{2}{\pi}\frac{1}{4\pi\rho}\int_0^\infty si(s)\sin(sr)\,ds$$

となる[1]．この式から

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r\rho}\int_0^\infty si(s)\sin(sr)\,ds \qquad (12.3.6)$$

よって，$i(s)$ の測定結果から動径分布関数 $g(r)$ を求めることができる．図 12.3 の $g(r)$ はこの方法で求められたものである．ただし，図 12.3 では X 線散乱の代わりに中性子散乱が用いられている．X 線散乱では X 線の光子は電子との相互作用で散乱するが，中性子散乱では中性子は原子核との相互作用で散乱するため，散乱強度の角度分布が直接原子核の位置の相関を与える．

§12.4　動径分布関数と状態量の関係

カノニカル集団の場合，(6.2.3) より

$$E = k_{\mathrm{B}}T^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{V,N} \qquad (12.4.1)$$

1）一般に $F(t)=\int_0^\infty f(x)\sin tx\,dx$ のとき，$f(x)=\frac{2}{\pi}\int_0^\infty F(t)\sin tx\,dt$ となる．$F(t)$ を $f(x)$ の正弦フーリエ変換という．

(12.2.2) を代入すると

$$E = \frac{3}{2}Nk_BT + k_BT^2\left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial T}\right)_{V,N} \tag{12.4.2}$$

$$k_BT^2\left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{1}{Z_N}\int_V U(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N)\, e^{-U/(k_BT)}\, d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \cdots d\boldsymbol{r}_N \tag{12.4.3}$$

ここで (9.2.1) の場合と同様に，U を次の形の 2 体ポテンシャルの和で表す (2 体力近似)．すなわち

$$U(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N) = \sum_{i>j} v(r_{ij}) \tag{12.4.4}$$

上式は単原子分子からなる液体では成り立つと考えてよい．この式を (12.4.3) に用いて

$$\begin{aligned} k_BT^2\left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial T}\right)_{V,N} &= \frac{N(N-1)}{2}\frac{1}{Z_N}\int_V v(r_{12})\left(\int_V e^{-U/(k_BT)}\, d\boldsymbol{r}_3 \cdots d\boldsymbol{r}_N\right) d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \\ &= \frac{1}{2}\int_V v(r_{12})\, \rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\, d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \quad (\text{cf. } (12.2.5)) \\ &= \frac{1}{2}\rho^2 \int_V v(r_{12})\, g(r_{12})\, d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \qquad (\text{cf. } (12.3.2)) \end{aligned} \tag{12.4.5}$$

ここで $\boldsymbol{r}_{12} = \boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1$，$d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 = d\boldsymbol{r}_1(d\boldsymbol{r}_{12} + d\boldsymbol{r}_1) \cong d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_{12}$ を用いて

$$\begin{aligned} k_BT^2\left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial T}\right)_{V,N} &= \frac{1}{2}\rho^2 V \int_V v(r_{12})\, g(r_{12})\, d\boldsymbol{r}_{12} \\ &= 2\pi\rho^2 V \int_0^\infty v(r)\, g(r)\, r^2 dr \end{aligned}$$

ただし $d\boldsymbol{r} = 4\pi r^2 dr$ とした．この結果を (12.4.2) に代入して

$$E = \frac{3}{2}Nk_BT + 2\pi\rho^2 V \int_0^\infty v(r)\, g(r) r^2\, dr \tag{12.4.6}$$

上式の第 1 項は分子の運動エネルギーに，第 2 項は分子間ポテンシャルに基づく項である．この第 2 項は次のように考えると簡単に導くことができる．前節で述べたように，$\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2$ は，一方の分子が $\boldsymbol{r}_1$ のまわりの体積素片 $d\boldsymbol{r}_1$ にあり，他方の分子が $\boldsymbol{r}_2$ のまわりの体積素片 $d\boldsymbol{r}_2$ にあるような分子対の数

であるから，(12.3.2) を用いて分子間ポテンシャルの総和は次のようになる．

$$\frac{1}{2}\int_V v(r_{12})\rho^2 g(r_{12})\,d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 = 2\pi\rho^2 V\int_0^\infty v(r)\,g(r)\,r^2\,dr$$

ただし，1/2 を掛けたのは，2 重積分を行うと分子対が 2 回数えられるためである．

次に (6.2.6)，(6.2.5) より

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} = k_B T\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{T,N}$$

上式に (12.2.2) を代入して

$$\begin{aligned} P &= k_B T\,\frac{1}{Z_N}\left(\frac{\partial Z_N}{\partial V}\right)_{T,N} \\ Z_N &= \int_V \exp\{-U(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N)/(k_B T)\}\,d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \cdots d\boldsymbol{r}_N \end{aligned} \tag{12.4.7}$$

Z_N を V で微分するには上式の積分範囲を変えなければならないので，次のような工夫をする．液体の N 個の分子が 1 辺 L の立方体の中にあるとして

$$\boldsymbol{r}_i = L\boldsymbol{r}_i' \qquad d\boldsymbol{r}_i = dx_i dy_i dz_i = L^3 dx_i' dy_i' dz_i' = L^3 d\boldsymbol{r}_i'$$

とすると

$$Z_N = L^{3N}\int_0^1\cdots\int_0^1 \exp\{-U(L\boldsymbol{r}_1', L\boldsymbol{r}_2', \cdots, L\boldsymbol{r}_N')/(k_B T)\}\,d\boldsymbol{r}_1' d\boldsymbol{r}_2' \cdots d\boldsymbol{r}_N' \tag{12.4.8}$$

となる．この式を用いて

$$\left(\frac{\partial Z_N}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial Z_N}{\partial L}\right)_{T,N}\frac{\partial L}{\partial V} = \frac{L}{3V}\left(\frac{\partial Z_N}{\partial L}\right)_{T,N}$$

ただし，$V = L^3$ であるから，$\partial L/\partial V = 1/(\partial V/\partial L) = 1/(3L^2) = L/(3V)$ を用いた．よって

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Z_N}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{L}{3V}\Biggl\{&3NL^{3N-1}\frac{Z_N}{L^{3N}} + L^{3N}\int_0^1\cdots\int_0^1 e^{-U/(k_B T)}\left(-\frac{1}{k_B T}\right) \\ &\times\frac{\partial U(L\boldsymbol{r}_1', L\boldsymbol{r}_2', \cdots, L\boldsymbol{r}_N')}{\partial L}\,d\boldsymbol{r}_1' d\boldsymbol{r}_2' \cdots d\boldsymbol{r}_N'\Biggr\} \end{aligned}$$

$$= \frac{N}{V} Z_N - \frac{L^{3N+1}}{3Vk_BT} \int_0^1 \cdots \int_0^1 e^{-U/(k_BT)}$$

$$\times \left\{ \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial U(L\boldsymbol{r}_1', L\boldsymbol{r}_2', \cdots, L\boldsymbol{r}_N')}{\partial (L\boldsymbol{r}_i')} \cdot \boldsymbol{r}_i' \right\} d\boldsymbol{r}_1' d\boldsymbol{r}_2' \cdots d\boldsymbol{r}_N'$$ [1)]

$$= \frac{N}{V} Z_N - \frac{1}{3Vk_BT} \int_0^1 \cdots \int_0^1 e^{-U/(k_BT)}$$

$$\times \left\{ \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial U(L\boldsymbol{r}_1', L\boldsymbol{r}_2', \cdots, L\boldsymbol{r}_N')}{\partial (L\boldsymbol{r}_i')} \cdot L\boldsymbol{r}_i' \right\} L^{3N} d\boldsymbol{r}_1' d\boldsymbol{r}_2' \cdots d\boldsymbol{r}_N'$$

$$= \frac{N}{V} Z_N - \frac{1}{3Vk_BT} \int_V \left\{ \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{r}_i \cdot \frac{\partial U}{\partial \boldsymbol{r}_i} \right\} e^{-U/(k_BT)} d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \cdots d\boldsymbol{r}_N$$

この結果を (12.4.7) に代入して

$$\frac{P}{k_BT} = \frac{N}{V} - \frac{1}{3Vk_BT} \frac{1}{Z_N} \int_V \left\{ \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{r}_i \cdot \frac{\partial U}{\partial \boldsymbol{r}_i} \right\} e^{-U/(k_BT)} d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \cdots d\boldsymbol{r}_N$$

(12.4.4) を用いると，上式の｛　｝内は $\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{r}_i \cdot \partial U/\partial \boldsymbol{r}_i = \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{r}_i \cdot \partial \{\sum_{i>j} v(r_{ij})\}/\partial \boldsymbol{r}_i = \sum_{i,j(i\neq j)}^{N} \boldsymbol{r}_i \cdot \partial v(r_{ij})/\partial \boldsymbol{r}_i$ となるから

$$\frac{P}{k_BT} = \frac{N}{V} - \frac{1}{3Vk_BT} \frac{1}{Z_N} N(N-1) \int_V \boldsymbol{r}_1 \cdot \frac{\partial v(r_{12})}{\partial \boldsymbol{r}_1} e^{-U/(k_BT)} d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \cdots d\boldsymbol{r}_N$$

$$= \frac{N}{V} - \frac{1}{3Vk_BT} \int_V \boldsymbol{r}_1 \cdot \frac{\partial v(r_{12})}{\partial \boldsymbol{r}_1} \left\{ N(N-1) \frac{\int_V e^{-U/(k_BT)} d\boldsymbol{r}_3 \cdots d\boldsymbol{r}_N}{Z_N} \right\} d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2$$

$$= \frac{N}{V} - \frac{1}{3Vk_BT} \int_V \boldsymbol{r}_1 \cdot \frac{\partial v(r_{12})}{\partial \boldsymbol{r}_1} \rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \qquad \text{(cf. (12.2.5))} \tag{12.4.9}$$

$$= \frac{N}{V} - \frac{1}{6Vk_BT} \int_V \left\{ \boldsymbol{r}_1 \cdot \frac{\partial v(r_{12})}{\partial \boldsymbol{r}_1} + \boldsymbol{r}_2 \cdot \frac{\partial v(r_{12})}{\partial \boldsymbol{r}_2} \right\} \rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \tag{12.4.10}$$

上の最後の変形は (12.4.9) の積分が添字 1 と 2 を交換しても同じ値を与えることに基づく．

(12.4.10) の｛　｝内は $r_{12} dv(r_{12})/dr_{12}$ となるので (問題 12.1)

---

1) $\partial U/\partial (L\boldsymbol{r}_i') = (\partial U/\partial (Lx_i'), \partial U/\partial (Ly_i'), \partial U/\partial (Lz_i'))$

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{N}{V} - \frac{1}{6Vk_B T}\int_V r_{12}\frac{dv(r_{12})}{dr_{12}}\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\,d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2$$

$$= \frac{N}{V} - \frac{\rho^2}{6Vk_B T}\int_V r_{12}\frac{dv(r_{12})}{dr_{12}} g(r_{12})\,d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \qquad \text{(cf. (12.3.2))}$$

$$= \frac{N}{V} - \frac{2\pi\rho^2}{3k_B T}\int_0^\infty r^3 \frac{dv(r)}{dr} g(r)\,dr \qquad \text{(cf. (12.4.5) の変形)}$$

$$\therefore\ \frac{PV}{Nk_B T} = 1 - \frac{2\pi N}{3k_B TV}\int_0^\infty r^3 \frac{dv(r)}{dr} g(r)\,dr \tag{12.4.11}$$

この式は液体の状態方程式で**圧力方程式** (pressure equation) と呼ばれる．第2項は理想気体の式に対する補正項に相当する．この式は古典論のビリアル定理 (§A.9 参照) からも導かれるので**ビリアル方程式** (virial equation) とも呼ばれる (問題 12.2)．

最後に，グランドカノニカル集団の式 (12.2.11) から

$$\int_V \rho^{(1)}(\boldsymbol{r}_1)\,d\boldsymbol{r}_1 = \overline{N}$$

$$\int_V \rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\,d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 = \overline{N(N-1)} = \overline{N^2} - \overline{N}$$

これらの式の左辺に (12.2.4) と (12.3.2) を代入すると

$$\overline{N} = \int_V \rho\,d\boldsymbol{r} \tag{12.4.12}$$

$$\overline{N^2} - \overline{N} = \int_V \rho^2 g(r_{12})\,d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 = V\rho^2 \int_V g(r)\,d\boldsymbol{r} \tag{12.4.13}$$

(11.2.6), (11.2.5) より

$$k_B T\,\overline{N}\,\rho\kappa_T = \overline{N^2} - \overline{N}^2$$

$$k_B T\rho\kappa_T = \frac{\overline{N^2} - \overline{N}^2}{\overline{N}} = \frac{\overline{N^2} - \overline{N} - \overline{N}^2 + \overline{N}}{\overline{N}}$$

$$= 1 - \overline{N} + \frac{\overline{N^2} - \overline{N}}{\overline{N}}$$

この式の右辺に (12.4.12), (12.4.13) を代入すると

$$k_B T\rho\kappa_T = 1 + \rho\int_V \{g(r) - 1\}\,d\boldsymbol{r} \tag{12.4.14}$$

ただし，$\int_V \rho\,d\boldsymbol{r} = \rho V$ を用いた．(1.6.30) より上式は

$$k_{\mathrm{B}}T\left(\frac{\partial\rho}{\partial P}\right)_T = 1+\rho\int_V\{g(r)-1\}d\boldsymbol{r} \qquad (12.4.15)$$

この式は圧力と温度と密度の関係を表しており，状態方程式の一つで，**圧縮率方程式**（compressibility equation）と呼ばれる．なお，この式を導く際には2体力近似が使われていない．(12.4.11) と (12.4.15) は状態方程式の数値計算において，結果の精度を吟味するために用いられる．

以上，この節で導いた三つの式 (12.4.6), (12.4.11) は動径分布関数 $g(r)$ と2分子間のポテンシャル $v(r_{12})$ で，(12.4.15) は $g(r)$ で表されていることに注意されたい．

§12.5 積分方程式

2体分布関数 $\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$ を $\boldsymbol{r}_1=(x_1,y_1,z_1)$ で偏微分すると，(12.2.5) から

$$-k_{\mathrm{B}}T\nabla_1\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) = \frac{N(N-1)}{Z_N}\int_V(\nabla_1 U)e^{-U/(k_{\mathrm{B}}T)}d\boldsymbol{r}_3\cdots d\boldsymbol{r}_N \qquad (12.5.1)$$

ただし，$\nabla_1=(\partial/\partial x_1,\partial/\partial y_1,\partial/\partial z_1)$ である．ここで，分子間ポテンシャルに (12.4.4) を用いて $U=\sum_{i<j}v(r_{ij})$ とすると，$\nabla_1 U=\nabla_1\{v(r_{12})+v(r_{13})+\cdots+v(r_{1N})\}$ となるから，(12.5.1) は

$$-k_{\mathrm{B}}T\nabla_1\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$$
$$=\nabla_1 v(r_{12})\cdot\rho^{(2)}+\frac{N(N-1)(N-2)}{Z_N}\int_V\nabla_1 v(r_{13})\cdot e^{-U/(k_{\mathrm{B}}T)}d\boldsymbol{r}_3\cdots d\boldsymbol{r}_N$$

$$\therefore\ -k_{\mathrm{B}}T\nabla_1\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\nabla_1 v(r_{12})\cdot\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)+\int_V\nabla_1 v(r_{13})\cdot\rho^{(3)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3)d\boldsymbol{r}_3$$

(cf. (12.2.6))　(12.5.2)

この式は $\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$ についての方程式の形であるが，$\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$ を求めるには $\rho^{(3)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3)$ が必要になる．そこで次のような近似式を使う．

$$\rho^3\rho^{(3)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3)=\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3)\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_3) \qquad (12.5.3)$$

これをカークウッド（Kirkwood）の重ね合わせの近似という．この近似が成り立つ条件については問題 12.4 を参照されたい．(12.5.3) を (12.5.2) に代入

し変形すると

$$-k_B T \nabla_1 \ln \rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \nabla_1 v(r_{12}) + \rho^{-3} \int_V \nabla_1 v(r_{13}) \cdot \rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_3) \rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_3) d\boldsymbol{r}_3$$

この式に (12.3.2) を用いて

$$-k_B T \nabla_1 \ln g(r_{12}) = \nabla_1 v(r_{12}) + \rho \int_V \nabla_1 v(r_{13}) \cdot g(r_{23}) g(r_{13}) d\boldsymbol{r}_3 \qquad (12.5.4)$$

この式は $g(r)$ に関する積分方程式で，イヴォン (Yvon) およびボーン (Born) とグリーン (Green) によって導かれたので **YBG 方程式**と呼ばれる．

パーカス (Percus) とイェヴィック (Yevick) は別の積分方程式を導いた．分子間ポテンシャルとして (12.4.4) を用いると，(12.2.5) より

$$\begin{aligned}\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) &= \frac{N(N-1)}{Z_N} \int_V \exp\left\{-\sum_{i>j} \frac{v(r_{ij})}{k_B T}\right\} d\boldsymbol{r}_3 \cdots d\boldsymbol{r}_N \\ &= \frac{N(N-1)}{Z_N} \exp\left\{-\frac{v(r_{12})}{k_B T}\right\} \int_V {\prod_{i>j}}' \exp\left\{-\frac{v(r_{ij})}{k_B T}\right\} d\boldsymbol{r}_3 \cdots d\boldsymbol{r}_N\end{aligned}$$

ただし，${\prod_{i>j}}'$ は $v(r_{12})$ を除く積を意味する．非理想気体の場合と同様に

$$f_{ij} = e^{-v(r_{ij})/(k_B T)} - 1 \qquad (12.5.5)$$

とおくと ((9.2.4) 参照)，(12.3.2) を用いて

$$\rho^2 g(r_{12}) = \frac{N(N-1)}{Z_N} \exp\left\{-\frac{v(r_{12})}{k_B T}\right\} \int_V {\prod_{i>j}}' (1 + f_{ij}) d\boldsymbol{r}_3 \cdots d\boldsymbol{r}_N \qquad (12.5.6)$$

$$Z_N = \int_V \prod_{i>j} (1 + f_{ij}) d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \cdots d\boldsymbol{r}_N \qquad (12.5.7)$$

上式をクラスター展開して，方程式を導くことになる．非理想気体の場合は分子が希薄なので，3 分子以上のクラスターは省略したが，液体の場合は多分子クラスターも考慮しなければならない．すべてのクラスター項を取り入れれば正確な分布関数が得られるが，それは不可能である．パーカスとイェヴィックは多分子クラスターのグラフを分類して，次の近似式を得た (巻末参考書 (24) 参照)．

$$g(r_{12}) \exp\{v(r_{12})/k_B T\} = 1 + \rho \int_V g(r_{13}) [1 - \exp\{v(r_{13})/k_B T\}] [g(r_{23}) - 1] d\boldsymbol{r}_3 \qquad (12.5.8)$$

これを**PY方程式**という．

積分方程式としては，上で述べたYGB方程式やPY方程式の他，二，三の方程式があるが，いずれも2体ポテンシャル $v(r_{12})$ を与えて動径分布関数

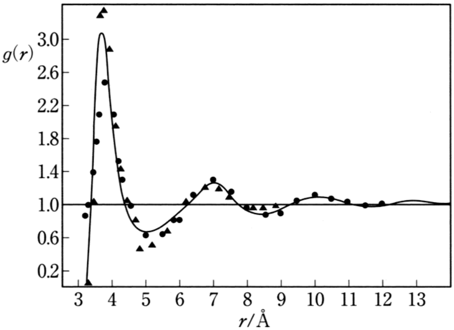


図 12.6　液体 Ar (84.4 K) の動径分布関数．実線はレナード-ジョーンズ ポテンシャル ($\varepsilon_0/k_B = 119.8$ K, $d = 3.405$ Å) を用いたPY方程式による．● は中性子回折，▲ はX線回折による実験値 (p. 259 脚注 1) の文献より)．

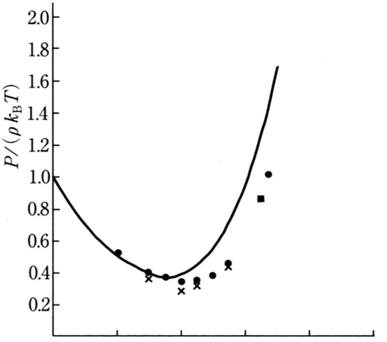


図 12.7　液体 Ar の状態方程式．実線はレナード-ジョーンズ ポテンシャル ($\varepsilon_0/k_B = 119.8$ K, $d = 3.405$ Å) を用いたPY方程式による．● は実験値，× はモンテカルロシミュレーションによる値 (巻末参考書 (24) より)．

$g(r)$ を解く形になっている．$g(r)$ は数値計算で求められる．$g(r)$ が得られると，前節の議論からもわかるようにいろいろな熱力学関数を求めることができる．**図 12.6** は，液体 Ar についてレナード-ジョーンズ ポテンシャルを用いた PY 方程式による動径分布関数の計算値と，中性子線回折および X 線回折による測定値を比較した図である[1]．両者の一致はかなりよい．**図 12.7** に液体 Ar の $g(r)$ の計算値から (12.4.11) を用いて求めた状態方程式を示す[2]．分子密度 $\rho(=N/V)$ が大きくなると実験値 (●) およびモンテカルロシミュレーション (§ 12.7) による値 (×) からのずれが見られる．

§12.6 コンピューターシミュレーション－分子動力学法

この節ではコンピューターシミュレーション法の一つである**分子動力学法** (molecular dynamics (MD) method) について述べる．MD 法は原子や分子の集合体の運動をコンピューターシミュレーションによって追跡する方法で，本節で述べる液体の他，固体，高分子，タンパク質などの生体物質の構造や動的性質の研究に用いられている．個々の原子や分子の運動の軌跡は運動方程式を解くことによって決定される．巨視的な系は 10^{23} 個程度の粒子からなるが，もちろんそのような多自由度をもつ系の運動を扱うことはできない．通常 $10^2 \sim 10^4$ 個の粒子を含む系が計算の対象となる．しかし，計算法の進歩によって信頼性のある結果が得られるようになっており，液体の研究において不可欠な手段の一つになっている．

MD 法では，モデルとする少数の分子集合に伴う表面の効果を除くために，次のような周期的境界条件を設定する．それを 2 次元で示すと**図 12.8** のようになる．図の中央のセル (基本セル) と同じ分子配置のセル (イメージセル) が x, y, z 方向に無限にあり，セルの中の分子の運動はすべてのセルで同じものとする．図に矢印で示したように，ある分子が基本セルから出る場合，他のセルから分子が補充され，各セルの分子密度は一定に保たれる．分子間の相互作

1) A. A. Khan : *Phys. Rev.*, **134**, A367 (1964).
2) 巻末参考書 (24).

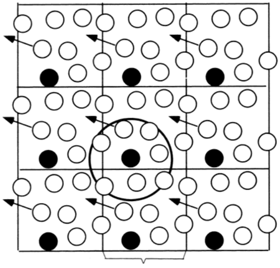


図 12.8 2次元で表した周期的境界条件．中心原子 (●) とそのまわりの円 (半径 $L/2$) 内の分子との相互作用を考慮する．

用を計算するときは，通常，着目した分子 (図では●) からセルの1辺の長さの半分 ($L/2$) 以下の距離にある分子 (図では円内に中心がある分子) を考慮する[1)]．レナード-ジョーンズのポテンシャルのように力が近距離で減衰する場合には，$L/2$ を相互作用が無視できるような大きさにとっておけば問題ない．しかし，クーロンポテンシャルのように遠達力がはたらく場合は，相互作用の計算において特別な方法がとられる[2)]．上述の方法は，粒子数 N が無限大のモデルとなっているが，分子配置が L の周期性をもつため，L よりも長波長の分子集合体の揺らぎがある場合は問題となる．

さて，原子・分子の運動は振動励起や電子遷移を伴うものを除き，ほとんどが古典力学で扱うことができるので，MD 法では主に古典力学的計算が行われる．N 個の粒子からなる系で時刻 t において粒子 i の質量と座標を m_i, $\boldsymbol{r}_i(t)$, はたらく力を $\boldsymbol{F}_i(t)$ とすると

$$m_i\ddot{\boldsymbol{r}}_i = \boldsymbol{F}_i(t) \qquad i = 1, 2, \cdots, N \tag{12.6.1}$$

$$\boldsymbol{F}_i(t) = -\frac{\partial U(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N)}{\partial \boldsymbol{r}_i} \qquad i = 1, 2, \cdots, N \tag{12.6.2}$$

---

1) このようにすると，基本セルの分子とイメージセルの対応する分子から同時に相互作用を受けることがない．

2) イオン結晶のエネルギーの計算で使われるエヴァルト (Ewald) の方法が適用される (巻末参考書 (26) ～ (29) 参照)．

ただし，各粒子には分子間ポテンシャル $U(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N)$ による力だけがはたらくものとした．

時刻 $t \pm \Delta t$ における位置はテイラー展開により

$$\boldsymbol{r}_i(t+\Delta t) = \boldsymbol{r}_i(t) + \dot{\boldsymbol{r}}_i(t)\Delta t + \frac{\ddot{\boldsymbol{r}}_i(t)}{2}\Delta t^2 + O(\Delta t^3) \tag{12.6.3}$$

$$\boldsymbol{r}_i(t-\Delta t) = \boldsymbol{r}_i(t) - \dot{\boldsymbol{r}}_i(t)\Delta t + \frac{\ddot{\boldsymbol{r}}_i(t)}{2}\Delta t^2 - O(\Delta t^3) \tag{12.6.4}$$

上の二つの式を加えると

$$\boldsymbol{r}_i(t+\Delta t) + \boldsymbol{r}_i(t-\Delta t) = 2\boldsymbol{r}_i(t) + \ddot{\boldsymbol{r}}_i(t)\,\Delta t^2 + O(\Delta t^4)$$

$$\boldsymbol{r}_i(t+\Delta t) = 2\boldsymbol{r}_i(t) - \boldsymbol{r}_i(t-\Delta t) + \frac{\boldsymbol{F}_i(t)}{m_i}\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \tag{12.6.5}$$

(12.6.3) と (12.6.4) の差をとると

$$\boldsymbol{r}_i(t+\Delta t) - \boldsymbol{r}_i(t-\Delta t) = 2\dot{\boldsymbol{r}}_i(t)\,\Delta t + O(\Delta t^3)$$

$$\dot{\boldsymbol{r}}_i(t) = \frac{1}{2\Delta t}\{\boldsymbol{r}_i(t+\Delta t) - \boldsymbol{r}_i(t-\Delta t)\} + O(\Delta t^2) \tag{12.6.6}$$

(12.6.5) によれば，Δt 後の位置は，t における位置，Δt 前の位置および t における力によって求められる．位置の計算に，速度 $\dot{\boldsymbol{r}}_i(t)$ を使っていないので，計算誤差 ($O(\Delta t^4)$) が小さい．

MD 計算を開始するには分子を適当な位置に配置し，初期速度を設定する．すなわち，$\boldsymbol{r}_i(0), \dot{\boldsymbol{r}}_i(0)$ $(i = 1, 2, \cdots, N)$ を決める．$\boldsymbol{r}_i(0)$ は平衡に近い方が収束が速い．例えば液体では単純立方格子や面心立方格子などの分子配置をとる．$\dot{\boldsymbol{r}}_i(0)$ は設定温度を $T(0)$ とすると

$$\sum_{i=1}^{N}\frac{m_i}{2}|\dot{\boldsymbol{r}}_i(0)| = \frac{3}{2}Nk_{\mathrm{B}}T(0) \tag{12.6.7}$$

$$\sum_{i=1}^{N} m_i\dot{\boldsymbol{r}}_i(0) = 0 \tag{12.6.8}$$

の条件でマクスウェル-ボルツマン分布になるように各分子に割り振る場合が多い．(12.6.8) は系の全運動量が 0 という条件である．ただし，速度については，短時間で平衡に達するので，どのように設定するかはあまり問題になら

ないようである．次に $\boldsymbol{r}_i(0), \dot{\boldsymbol{r}}_i(0)\ (i=1,2,\cdots,N)$ の値を（12.6.3）（ただし，$m_i\ddot{\boldsymbol{r}}_i(0)=\boldsymbol{F}_i(0)$ とする．$\boldsymbol{F}_i(0)$ は $\boldsymbol{r}_i(0)\ (i=1,2,\cdots,N)$）から得られる）に代入して，まず $\boldsymbol{r}_i(\Delta t)$ を求める．以後は（12.6.5）だけを用いて次々と位置を計算する．$\dot{\boldsymbol{r}}_i(t)$ はこのようにして求めた位置のデータを (12.6.6) に代入して求められる．このような方法を**ベルレ法** (Verlet method) という．ベルレ法の他にもより精度の高い方法が考案されているが，それについては巻末参考書 (26)，(27) を参照されたい．1 ステップの時間幅 Δt は，並進運動では $10^{-14} \sim 10^{-15}$ s 程度，回転を伴う場合は $10^{-15} \sim 10^{-16}$ s 程度である．

物理量は $F(t)=F(\boldsymbol{r}_1(t), \boldsymbol{r}_2(t), \cdots, \boldsymbol{r}_N(t)\,;\dot{\boldsymbol{r}}_1(t), \dot{\boldsymbol{r}}_2(t), \cdots, \dot{\boldsymbol{r}}_N(t))$ と表されるから，$\boldsymbol{r}_i(t), \dot{\boldsymbol{r}}_i(t)\ (i=1,2,\cdots,N)$ から計算できる．$F(t)$ が一定の値に収束するまで計算して時間平均をとる．M ステップについての平均値は

$$\overline{F} = \frac{1}{M}\sum_{i=1}^{M} F(t_i) \tag{12.6.9}$$

M が十分大きいときは，$\overline{F}$ を平衡状態の値とみなすことができる（(5.1.1) 参照)）．平衡状態に到達しているかどうかの判定には，ポテンシャルエネルギーの平均値 $\overline{U(t)}$，（瞬間的）温度の平均値

$$\overline{T} = \frac{1}{3Nk_{\mathrm{B}}}\overline{\sum_{i=1}^{N} m_i|\dot{\boldsymbol{r}}_i(t)|^2} \tag{12.6.10}$$

および目的とする値 $\overline{F(t)}$ などが一定になっているかどうかを用いる．ビリアル定理によると，運動エネルギーの長時間平均は，A 章（A.9.5）式で $\boldsymbol{F}_{\mathrm{int}\,i}(t)=\boldsymbol{F}_i(t)$とおいて

$$\overline{K} = -\frac{1}{2}\overline{\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{r}_i(t)\cdot\boldsymbol{F}_i(t)} + \frac{3}{2}PV \tag{12.6.11}$$

が成立する．上式から（瞬間的）圧力の平均値は

$$\overline{P} = \frac{2}{3V}\overline{K} + \frac{1}{3V}\overline{\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{r}_i(t)\cdot\boldsymbol{F}_i(t)} \tag{12.6.12}$$

となる．MD 法では，(12.6.10) と (12.6.12) によって温度と圧力が計算される．また，系の全エネルギーは

$$\overline{E} = \overline{K} + \overline{U} \tag{12.6.13}$$

から得られる．ところで，上で挙げた物理量と異なり，エントロピーは (12.6.9) から求めることはできない．ミクロカノニカル集団の場合，(4.3.9) より

$$S = k_{\mathrm{B}} \ln W \tag{12.6.14}$$

ただし，W は古典論が成り立つときは，(5.1.7) から

$$W = \frac{1}{N!h^f} \int_{E \leq H \leq E+\Delta E} dqdp \tag{12.6.15}$$

である．したがって，$E \sim E + \Delta E$ の範囲のあらゆる状態数を積算しなければならない．S が関連する自由エネルギー ($A = E - TS, G = H - TS$) についても同様で，MD 計算においてこれらの量を求めるには特別な工夫が必要である (巻末参考書 (26) ～ (29) 参照)．化学ポテンシャルの計算については，問題 12.5 を参照されたい．

力 $\boldsymbol{F}_i(t)$ はポテンシャル $U(t) = U(\boldsymbol{r}_1(t), \boldsymbol{r}_2(t), \cdots, \boldsymbol{r}_N(t))$ から計算される．単原子分子のように U が 2 体ポテンシャルの和

$$U(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N) = \sum_{i>j} v(r_{ij}) \tag{12.6.16}$$

で表されるとき，力は

$$\boldsymbol{F}_i(t) = -\sum_{j(\neq i)} \frac{dv(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j}{r_{ij}} \tag{12.6.17}$$

から求められる ((問題 12.2 解答) 参照)．$v(r_{ij})$ としては，レナード-ジョーンズのポテンシャル (9.1.5) が使われることが多い．なお，多原子分子では運動エネルギーを計算する際に回転や分子振動の効果を考慮しなければならない．また分子間のポテンシャルの他に分子内のポテンシャルを設定する必要がある．さらに，化学反応をシミュレートするような場合は分子間で原子の組み換えが起こるので，分子間相互作用を量子力学に基づく電子状態理論で求めなければならない．

以上の取り扱いでは，外力が作用しないので全エネルギーが保存される．すなわち，系は E, V, N が一定のミクロカノニカル集団に相当する．系の温度

は (12.6.10) で与えられるが，その値ははじめに設定した温度 $T(0)$ とは異なっている．何故ならば，全エネルギーは一定であるが，運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの間でエネルギーの交換が起こり，最終的には異なった温度 $\overline{T(t)}$ で平衡に達するからである．温度を制御するには T, V, N が一定のカノニカル集団で MD 計算を行う必要がある．そのために系に熱浴の自由度を導入する．具体的には，時間の流れが s 倍速い仮想系を考え，正準座標として s を追加して仮想系のハミルトンの運動方程式を立てるのである[1)]．

動径分布関数 $g(r)$ は，MD 法で分子が平衡配置に到達したとき，一つの分子を中心とする半径 r の球内にある分子数 $N(r)$ を求めることによって得られる．半径 r と $r+\Delta r$ の間の球殻内の分子数は，Δr が十分小さいとすると

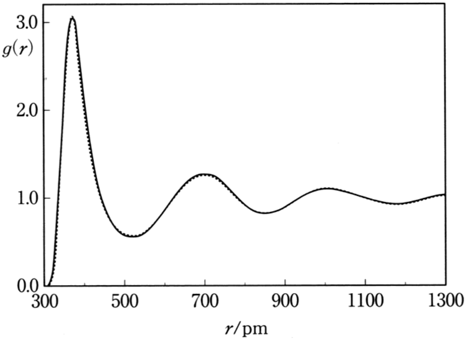


図 12.9　85 K の液体アルゴン動径分布関数 $g(r)$．実線は MD 法による．点線は実験による（図 12.3 と同じ図）(p. 265 脚注 1) の文献より）．

1）時間の流れが s 倍になると $\dot{\boldsymbol{r}}_i$ は s 倍になるから，(12.6.10) からもとの系との温度差は次のようになる．$\Delta T(t) = \dfrac{1}{3Nk_{\mathrm{B}}}\sum_{i=1}^{N} m_i|s\dot{\boldsymbol{r}}_i(t)|^2 - \dfrac{1}{3Nk_{\mathrm{B}}}\sum_{i=1}^{N} m_i|\dot{\boldsymbol{r}}_i(t)|^2 = (s^2-1)\,T(t)$．したがって，$s$ によって温度が制御される．詳細については巻末参考書 (26) ～ (28) 参照．

$$\varDelta N(r) = N(r+\varDelta r) - N(r) = \int_r^{r+\varDelta r} \rho g(r)\cdot 4\pi r^2\, dr$$
$$\cong 4\pi\rho r^2 g(r)\,\varDelta r \qquad (12.6.18)$$

ρ に実験値を用いて上式から $g(r)$ が求められる．中心の分子を次々と変えて平均をとればより信頼のおける値となる．**図 12.9** に 85 K の液体 Ar の $g(r)$ を示す[1)]．実線は MD による計算結果，点線は実験曲線（図 12.3 と同じもの）である．両者はほぼ完全に一致していることがわかる．MD 計算は $N=500$, $\varDelta T = 10^{-14}$ s, ステップ数 =134440 で行われた．また，2 体ポテンシャル $V(r)$ は *ab initio* 分子軌道法で見積もられたものである．

§12.7　コンピューターシミュレーション—モンテカルロ法

モンテカルロ法（Monte Carlo (MC) method）は乱数を用いる数値計算法の総称で，モンテカルロは国営賭博カジノで有名なモナコの地区名に由来する．MC 法で分子集合体の振る舞いをシミュレートする場合，通常，分子の初期配置から乱数を使ってランダムに分子を変位させ次々と新しい配置を生成させて統計力学的な集団を構成する．そして，これら集団の平均として分子集合体の平衡状態における物理量を求める．

MC 法の計算は通常カノニカル集団で行われる．カノニカル集団による物理量 $F(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N)$ の平均値（平衡状態における F の値）は，分配関数 (12.2.2) を用いると

$$\overline{F} = \frac{\int_V F(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N) \exp\{-U(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N)/(k_B T)\}\, d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \cdots d\boldsymbol{r}_N}{Z_N} \qquad (12.7.1)^{2)}$$

$$Z_N = \int_V \exp\{-U(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N)/(k_B T)\}\, d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \cdots d\boldsymbol{r}_N \qquad (12.7.2)$$

(12.7.1) から $\overline{F}$ を求める場合，初期配置 $(\boldsymbol{r}_1{}^{(0)}, \boldsymbol{r}_2{}^{(0)}, \cdots, \boldsymbol{r}_N{}^{(0)}) \equiv \{\boldsymbol{r}_i{}^{(0)}\}$ からラン

---

1) E. Ermakova, J. Solca, H. Huber, D. Marx : *Chem. Phys. Lett.*, **24**, 204 (1995).
2) F は $\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N$ のみの関数で，運動量に依存しないとしている．

ダムに次々と新しい配置 $\{\boldsymbol{r}_i^{(k)}\}$ $(k=1,2,\cdots,M)$ を発生させ，各配置について $F(\{\boldsymbol{r}_i^{(k)}\})$ と $\exp\{-U(\{\boldsymbol{r}_i^{(k)}\})/(k_{\mathrm{B}}T)\}$ を計算し積分を和に置き換えることができる．すなわち

$$\overline{F}=\frac{\sum_{k=1}^{M}F(\{\boldsymbol{r}_i^{(k)}\})\exp\{-U(\{\boldsymbol{r}_i^{(k)}\})/(k_{\mathrm{B}}T)\}}{\sum_{k=1}^{M}\exp\{-U(\{\boldsymbol{r}_i^{(k)}\})/(k_{\mathrm{B}}T)\}} \qquad (12.7.3)$$

ただし，このような方法は極めて効率がわるいし，事実上不可能である．何故ならば，$\exp\{-U(\{\boldsymbol{r}_i^{(k)}\})/(k_{\mathrm{B}}T)\}$ が 0 に近い無数の配置が存在するからである．メトロポリス (Metroporis) が考案した方法では，このように配置を一様にサンプリングする代わりに，配置を確率

$$p^{(k)}=a\exp\{-U(\{\boldsymbol{r}_i^{(k)}\})/(k_{\mathrm{B}}T)\} \qquad a=\text{定数} \qquad (12.7.4)$$

でサンプリングする，いわゆる重み付きサンプリングを用いる．すなわち，一様なサンプリングでは無駄が多いので，積分に寄与する程度に応じて重みを付けてサンプリングするのである．このとき (12.7.3) は

$$\overline{F}=\frac{\sum_{k=1}^{M}F(\{\boldsymbol{r}_i^{(k)}\})\{p^{(k)}\}^{-1}\exp\{-U(\{\boldsymbol{r}_i^{(k)}\})/(k_{\mathrm{B}}T)\}}{\sum_{k=1}^{M}\{p^{(k)}\}^{-1}\exp\{-U(\{\boldsymbol{r}_i^{(k)}\})/(k_{\mathrm{B}}T)\}}$$

$$=\frac{\sum_{k=1}^{M}F(\{\boldsymbol{r}_i^{(k)}\})}{M} \qquad (12.7.5)$$

となる．すなわち，配置を $\exp\{-U(\{\boldsymbol{r}_i^{(k)}\})/(k_{\mathrm{B}}T)\}$ に比例する重みでサンプリングすれば，$\overline{F}$ は $F(\{\boldsymbol{r}_i^{(k)}\})$ の算術平均として求められるのである．

メトロポリス法を実際に適用するには，次のように行う．まず，MD 法の場合と同様に周期的境界条件の下，基本セルに $10^2\sim10^4$ 程度の分子を配置する．初期配置 $\{\boldsymbol{r}_i^{(0)}\}$ は適度にエネルギーの低い配置にする．すなわち，基本セルの中に分子がほぼ均一にあり，分子間に重なりがないものを選ぶ．この配置から通常 1 個ずつ分子を動かしていく．その際，

(1) k 番目の配置 (エネルギー $U(\{\boldsymbol{r}_i^{(k)}\})$) から $k+1$ 番目の配置に移るとき，

どれか一つの分子（例えば j 番目の分子，この分子はランダムに選んでもよいし，順番に選んでもよい）の位置を次式によって決める．

$$\left.\begin{aligned} x_j^{(k+1)} &= x_j^{(k)} + \delta(1-2\xi_x) \\ y_j^{(k+1)} &= y_j^{(k)} + \delta(1-2\xi_y) \\ z_j^{(k+1)} &= z_j^{(k)} + \delta(1-2\xi_z) \end{aligned}\right\} \tag{12.7.6}$$

ここで，δ はあらかじめ設定した最大移動幅，ξ_x, ξ_y, ξ_z は区間 $(0, 1)$ の一様乱数である．上式から $x_j^{(k+1)}$ は $x_j^{(k)} - \delta < x_j^{(k+1)} < x_j^{(k)} + \delta$ の範囲の値を一様にとることがわかる．$y_j^{(k+1)}, z_j^{(k+1)}$ についても同様である．なお j 以外の分子の位置は変えない．すなわち $\boldsymbol{r}_i^{(k+1)} = \boldsymbol{r}_i^{(k)}\ (i \neq j)$ である．

(2)　$k+1$ 番目の配置で $U(\{\boldsymbol{r}_j^{(k+1)}\})$ を計算する．このとき，

(a)　$U(\{\boldsymbol{r}_j^{(k+1)}\}) < U(\{\boldsymbol{r}_j^{(k)}\})$ ならば，移動を許可し新しい配置を $\{\boldsymbol{r}_j^{(k+1)}\}$ とする．

(b)　$U(\{\boldsymbol{r}_j^{(k+1)}\}) > U(\{\boldsymbol{r}_j^{(k)}\})$ ならば，もう一度区間 $(0, 1)$ の一様乱数 ξ を発生させ，$\exp[-(U(\{\boldsymbol{r}_j^{(k+1)}\}) - U(\{\boldsymbol{r}_j^{(k)}\}))/(k_B T)] > \xi$ ならば移動を許可し，新しい配置を $\{\boldsymbol{r}_j^{(k+1)}\}$ とする．$\exp[-(U(\{\boldsymbol{r}_j^{(k+1)}\}) - U(\{\boldsymbol{r}_j^{(k)}\}))/(k_B T)] < \xi$ ならば移動を禁止し，$k+1$ 番目の配置をもとの配置 $\{\boldsymbol{r}_j^{(k)}\}$ のままとする（これは寄与の小さい配置を無視するため）．

上の（b）において，5 桁の乱数を使ったとすると，$(0, 1)$ の区間の乱数の数は $0.00001, 0.00002, \cdots, 0.99999$ の 99999 個となる．（b）の条件では，$\exp[-(U(\{\boldsymbol{r}_i^{(k+1)}\}) - U(\{\boldsymbol{r}_i^{(k)}\}))/(k_B T)] = 0.99999$ のとき，乱数が $\xi = 0.00001, 0.00002, \cdots, 0.99998$ で移動が許可される．よって移動できる確率は $99998/99999 \cong 0.99999$ となる．同様に，$\exp[-(U(\{\boldsymbol{r}_i^{(k+1)}\}) - U(\{\boldsymbol{r}_i^{(k)}\}))/(k_B T)] = 0.99998$ のとき移動できる確率は $99997/99999 \cong 0.99998, \cdots$ となる．すなわち移動の確率は $\exp[-(U(\{\boldsymbol{r}_i^{(k+1)}\}) - U(\{\boldsymbol{r}_i^{(k)}\}))/(k_B T)]$ と等しいとしてよい．

上で述べた方法では，次々と発生する分子配置（状態）の連鎖ができる．この連鎖の中の一つの配置（状態）は直前の配置（状態）だけで決まる．このような（有限の）連鎖過程を**マルコフ**（Markov）**過程**という．(a) と (b) の条件を

まとめると，連鎖が十分長いとき寄与の大きい配置は実現され，配置 $k \to l$ の移動の確率 $w_{k\to l}$ は

$$\left.\begin{array}{l} U(\{\boldsymbol{r}_i^{(l)}\}) < U(\{\boldsymbol{r}_i^{(k)}\}) \text{ のとき } w_{k\to l} = 1 \\ U(\{\boldsymbol{r}_i^{(l)}\}) > U(\{\boldsymbol{r}_i^{(k)}\}) \text{ のとき } w_{k\to l} = \exp[-(U(\{\boldsymbol{r}_i^{(l)}\}) - U(\{\boldsymbol{r}_i^{(k)}\}))/(k_\mathrm{B}T)] \end{array}\right\} \tag{12.7.7}$$

逆に配置 $l \to k$ の移動の確率 $w_{l\to k}$ は

$$\left.\begin{array}{l} U(\{\boldsymbol{r}_i^{(l)}\}) < U(\{\boldsymbol{r}_i^{(k)}\}) \text{のとき } w_{l\to k} = \exp[-(U(\{\boldsymbol{r}_i^{(k)}\}) - U(\{\boldsymbol{r}_i^{(l)}\}))/(k_\mathrm{B}T)] \\ U(\{\boldsymbol{r}_i^{(l)}\}) > U(\{\boldsymbol{r}_i^{(k)}\}) \text{のとき } w_{l\to k} = 1 \end{array}\right\} \tag{12.7.8}$$

となる．いま，配置 k の分布数を P_k，配置 k から l への遷移確率を $w_{k\to l}$ とすると，この連鎖過程が平衡状態であるためには

$$w_{k\to l}P_k = w_{l\to k}P_l \tag{12.7.9}$$

でなければならない．ところでカノニカル集団では $P_k \propto \exp\{-U(\{\boldsymbol{r}_i^{(k)}\})/(k_\mathrm{B}T)\}$ であるから，上式から

$$\frac{w_{k\to l}}{w_{l\to k}} = \exp[-(U(\{\boldsymbol{r}_i^{(l)}\}) - U(\{\boldsymbol{r}_i^{(k)}\}))/(k_\mathrm{B}T)] \tag{12.7.10}$$

となる．(12.7.7)，(12.7.8) は (12.7.10) の条件を満たしているから，連鎖が十分長ければ，メトロポリスの方法で平衡に到達することがわかる．

メトロポリスの方法を適用するに当たって，最大移動幅 δ を適当な値に設定しなければならない．δ が小さ過ぎると，移動を許可される確率が高くなるが，配置空間をサンプリングする時間が長くなって非効率である．逆に δ が大き過ぎる場合も，移動を禁止される確率が高くなり非効率になる．許可と禁止の割合が 1：1 程度が適当とされる．なお，(12.7.3) を適用して $\langle F\rangle$ を求める場合，初期の配置（例えば，50000～100000 程度）を無視して平均をとる．動径分布関数 $g(r)$ は，MD 法の場合と同様に，平衡配置で一つの分子を中心とする半径 r の球内にある分子数 $N(r)$ を求めることによって得られる．

図 12.10 に，298 K における水の酸素原子間の動径分布関数 $g_{\mathrm{OO}}(r)$ を示す．図で，実線は X 線回折による実験結果[1)]（脚注次頁），点線は MC 法による計

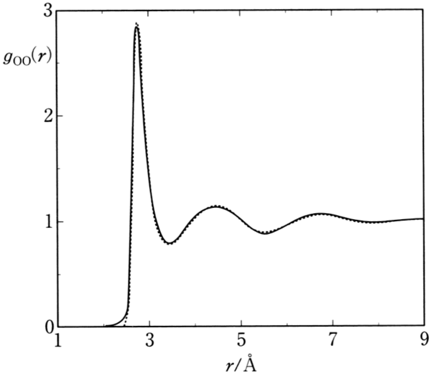


図 12.10 水の酸素原子の動径分布関数 $g_{OO}(r)$. 実線は実験結果. 点線は MC 計算の結果 (脚注 2) の文献より).

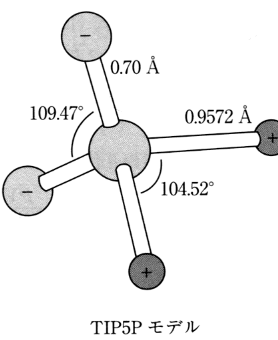
算結果[2]である. MC 計算は分子数 $N=512$, サンプリング数, 十億程度で行われたものである[3]. 実験と計算の結果はよく一致している. 第 1 ピークは 2.74 Å の位置にあり, Ar の場合 (図 12.3, 3.68 Å) に比べてかなり小さい. また第 1 ピークの下の面積は Ar の約 12 に対して, ほぼ 4 である. これは氷の構造が少しずれたものとして解釈できる. 氷では分子間に水素結合があるため, 一つの O のまわりで最近接の四つの O が 4 面体配置をとっており (図

---

1) J. M. Sorensen, G. Hura, R. M. Glaeser, T. Head-Gordon : *J. Chem. Phys.*, **113**, 9149 (2000).

2) M. W. Mahoney, W. L. Jorgensen : *J. Chem. Phys.*, **112**, 8910 (2000).

3) この場合, O の位置ばかりでなく, 分子の回転も考慮している. したがって, 位置座標は 1 分子につき 6 個となる. なお, 分子間のポテンシャルは TIP5P モデルで計算された. このモデルでは, H の位置に + 電荷を, 非結合電子対の位置に − 電荷をおき, O は無電荷とする (右図参照). O-O 間にはレナード-ジョーンズ ポテンシャルがはたらくとする.



TIP5P モデル

7.12 参照)，中心の O とまわりの O の間隔は 2.76 Å である．また，図の第 2 ピークと第 1 ピークの位置の比 $r_{\max 2}/r_{\max 1}=1.61$ も氷の対応する値 (O-O の第 2 最近接距離と第 1 最近接距離の比) 1.63 に近い．

最後に，MC 法を前節で述べた MD 法と比較しておこう．MC 法を用いると系の熱平衡状態の静的性質を求めることができて，MD 法における平衡状態の計算と同等な結果を与える．また，各ステップでポテンシャル U を計算するが，各分子にはたらく力 $\boldsymbol{F}_i$ の計算をしないので，MD 法より高速である．しかし，MC 法では状態の変化についてマルコフ過程を用いているので，系の時間変化を追うものではない．したがって，MD 法のように系の動的性質の計算をすることはできない．

問　　題

12.1　次式が成り立つことを示せ．

$$\boldsymbol{r}_1\frac{\partial v(r_{12})}{\partial \boldsymbol{r}_1}+\boldsymbol{r}_2\frac{\partial v(r_{12})}{\partial \boldsymbol{r}_2}=r_{12}\frac{dv(r_{12})}{dr_{12}} \tag{1}$$

12.2　単原子分子からなる液体の場合，ビリアル定理の式 ((A.9.5))

$$\overline{K}=-\frac{1}{2}\overline{\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{r}_i(t)\cdot\boldsymbol{F}_{\mathrm{int}\,i}(t)}+\frac{3}{2}PV \tag{2}$$

は，分子間のポテンシャルが 2 体ポテンシャルの和で表されるとき，すなわち

$$U(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots,\boldsymbol{r}_N)=\sum_{i>j}v(r_{ij}) \tag{3}$$

のとき，圧力方程式 (12.4.11) を与えることを示せ．

12.3 (a) $g(r)$ が次式で表されることを示せ．

$$g(r)=f(r)e^{-v(r)/(k_{\mathrm{B}}T)} \tag{4}$$

ただし，$r\to\infty$ で $f(r)\to 1$．

(b) 分子間相互作用が図 9.2 の剛体球ポテンシャルの場合，圧力方程式が

$$\frac{PV}{Nk_{\mathrm{B}}T}=1+\frac{2\pi N}{3V}\sigma^3 g(\sigma+) \tag{5}$$

となることを示せ．ただし $g(\sigma+)$ は $r\to\sigma+0$ のとき (r が $r>\sigma$ の側から σ に近づいたとき) の $g(r)$ の値である．

12.4　カークウッドの重ね合わせの近似 (12.5.3) はどのようなときに成り立つか．

12.5 N 個の粒子を含む液体の分配関数を

$$Q_N(V,T) = \frac{1}{N!\lambda_T{}^{3N}} Z_N(V,T) \qquad Z_N(V,T) = \int_V \exp\{-U_N(\boldsymbol{r}^N)/(k_\mathrm{B}T)\} d\boldsymbol{r}^N \tag{6}$$

とする ((12.2.2) 参照). ただし, $(\boldsymbol{r}^N) = (\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N)\,;\, d\boldsymbol{r}^N = d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \cdots d\boldsymbol{r}_N$.

(a) 理想気体の分配関数を $Q_N{}^{\mathrm{IG}}(V,T)$ とすると次式が成立することを示せ.

$$Q_N(V,T) = Q_N{}^{\mathrm{IG}}(V,T)\frac{Z_N(V,T)}{V^N} \tag{7}$$

(b) 液体の化学ポテンシャル μ を理想気体の項からの寄与 μ^{ID} とそれ以外の項からの寄与 μ^{EX} とに分けて, $\mu = \mu^{\mathrm{ID}} + \mu^{\mathrm{EX}}$ とする. このとき次式が成立することを示せ.

$$\mu^{\mathrm{EX}} = k_\mathrm{B}T \ln \frac{VZ_N(V,T)}{Z_{N+1}(V,T)} \tag{8}$$

(ヒント)　次式を用いよ.

$$\mu^{\mathrm{EX}} = (\partial A^{\mathrm{EX}}/\partial N)_{V,T} = A^{\mathrm{EX}}(N+1, V, T) - A^{\mathrm{EX}}(N, V, T) \tag{9}$$

(c) 次式が成立することを示せ.

$$\mu^{\mathrm{EX}} = -k_\mathrm{B}T \ln \overline{\exp\{-u_{N+1}(\boldsymbol{r}^N)/(k_\mathrm{B}T)\}} \tag{10}$$

ただし

$$u_{N+1}(\boldsymbol{r}^{N+1}) = U_{N+1}(\boldsymbol{r}^{N+1}) - U_N(\boldsymbol{r}^N) \tag{11}$$

は $N+1$ 番目の分子を $\boldsymbol{r}_{N+1}$ においたときのポテンシャルエネルギーの増加, $u_{N+1}(\boldsymbol{r}^N)$ は $u_{N+1}(\boldsymbol{r}^{N+1})$ において $\boldsymbol{r}_{N+1}$ を座標原点に選んだとき ($\boldsymbol{r}_{N+1}=0$ のとき) のポテンシャルエネルギーの増加, すなわち $u_{N+1}(\boldsymbol{r}^N) = u_{N+1}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N, 0)$ である. (10) は**ウィダム** (Widom) **の式**と呼ばれ, MD 法において化学ポテンシャルの計算に用いられる[1].

12.6 TPN 集団でモンテカルロシミュレーションを行うにはどのようにすればよいか.

1) ウィダムの式の右辺はいろいろな分子配置の系 (粒子数 N) において, 原点に粒子を 1 個付加して, ポテンシャルエネルギーの増加 $u_{N+1}(\boldsymbol{r}^N)$ を計算し, (10) にしたがって平均値をとることを意味する. 原点はどこに選んでもよいから, 結局 TVN 集団 (カノニカル集団) で分子位置 $\boldsymbol{r}_N$ のサンプリングを行い, さらに $N+1$ 番目の分子をランダムな位置に置き, 平均値を計算すればよい.

13　量子理想気体

§5.4 (p. 112) で述べたように，理想気体においてボルツマン統計は粒子の各量子状態への占有数が十分小さい ($n_i \ll 1$) とき成立する．温度が低くなってこの条件が成立しないときは，フェルミ粒子とボース粒子に対して，それぞれ，フェルミ-ディラック統計およびボース-アインシュタイン統計を使わなければならない．量子理想気体はこのような取り扱いが必要な理想気体である．この章ではフェルミ粒子の例として電子と ^{3}He を，ボース粒子の例として ^{4}He を取り上げる．

§13.1　量子理想気体のグランドカノニカル集団による取り扱い

(5.4.14) によると，平衡状態においてフェルミ粒子とボース粒子の量子状態 j への平均占有数は

$$f_j = \frac{1}{e^{(\varepsilon_j-\mu)/(k_B T)} \pm 1} \qquad + \text{フェルミ}；- \text{ボース} \tag{13.1.1}$$

ただし，(5.4.14) において $n_i^*/\gamma_i = f_i$ とした．この関数 $f_i = f(\varepsilon_i)$ を**フェルミ分布関数** (Fermi distribution function) または**ボース分布関数** (Bose distribution function) という．この式はミクロカノニカル集団の方法で導かれたものであるが，右辺に変数として $T, \varepsilon_i(V), \mu$ を含んでいるので，はじめから，大分配関数 $\Xi(T, V, \mu)$ を用いて議論するのが便利である．

(11.1.10) から，大分配関数は

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i \exp \frac{-\{E_i(N) - \mu N\}}{k_B T} \tag{13.1.2}$$

上式で $\sum_i n_i = N$，また，粒子間に相互作用がないとして，$E_i = \sum_i \varepsilon_i n_i$ とすると

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\Sigma n_i = N} \exp\left\{-\frac{1}{k_B T} \sum_i (\varepsilon_i - \mu) n_i\right\} \tag{13.1.3}$$

上式で $\sum_{\sum n_i = N}$ は $\sum_i n_i = N$ を満たすようなあらゆる粒子数の組 $\{n_1, n_2, \cdots\}$ について和をとることを意味する．その後，$\sum_{N=0}^{\infty}$ によって，すべての N について加え合わせるのである．いま，粒子数が 2 個の組の場合を考えると，$\{n_1, n_2\}$ の可能な組は**図 13.1** の交点の◆で示される．そして，$\sum_i n_i = N = 0, 1, 2, \cdots$ のそれぞれに対する交点は図の点線上にある．さらに，これらの N についてすべて加算するということは，結局，図の交点についてすべて加えることを意味する．すなわち，n_1, n_2 について独立に和をとればよい．このことは粒子数が 2 個以上の組でも成り立つ．よって

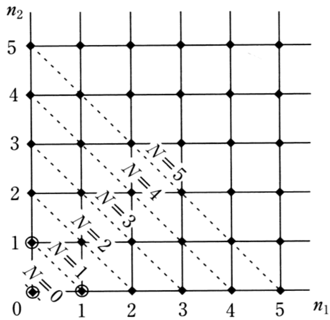


図 13.1　$\{n_1, n_2\}$ の可能な組．◆ボース粒子，◈フェルミ粒子

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots \exp\left\{-\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T} \sum_i (\varepsilon_i - \mu) n_i\right\}$$

$$= \prod_i \sum_{n_i} \exp\left\{-\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T} (\varepsilon_i - \mu) n_i\right\} \qquad (13.1.4)$$

図 13.1 に示した $\{n_1, n_2\}$ の可能な組はボース粒子系の場合である．フェルミ粒子では n_i は 0 か 1 に限定される (図では対応する交点◆を○で囲んだ)．このとき

$$\sum_{n_i} \exp\left\{-\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T} (\varepsilon_i - \mu) n_i\right\} = 1 + e^{-(\varepsilon_i - \mu)/(k_{\mathrm{B}}T)} \qquad (13.1.5)$$

また，ボース粒子では

$$\sum_{n_i=0}^{\infty} \exp\left\{-\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T} (\varepsilon_i - \mu) n_i\right\} = \frac{1}{1 - e^{-(\varepsilon_i - \mu)/(k_{\mathrm{B}}T)}} \qquad (13.1.6)$$

となる．これらの結果から次式が得られる．

$$\Xi(T, V, \mu) = \prod_i \{1 \pm e^{-(\varepsilon_i - \mu)/(k_{\mathrm{B}}T)}\}^{\pm 1} \quad + \text{フェルミ；} - \text{ボース} \qquad (13.1.7)$$

大分配関数を用いると n_j の統計的平均値 f_j は

$$f_j = \langle n_j \rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{\Sigma n_i=N} n_j \exp[-\sum_i(\varepsilon_i-\mu)n_i/(k_BT)]}{\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{\Sigma n_i=N} \exp[-\sum_i(\varepsilon_i-\mu)n_i/(k_BT)]}$$

$$= \frac{\sum_{n_j} n_j \exp[-(\varepsilon_j-\mu)n_j/(k_BT)] \prod_{i(\neq j)}\sum_{n_i}\exp[-(\varepsilon_i-\mu)n_i/(k_BT)]}{\prod_i \sum_{n_i}\exp[-(\varepsilon_i-\mu)n_i/(k_BT)]}$$

$$= \frac{\sum_{n_j} n_j \exp[-(\varepsilon_j-\mu)n_j/(k_BT)]}{\sum_{n_j}\exp[-(\varepsilon_j-\mu)n_j/(k_BT)]} = \frac{k_BT\dfrac{d}{d\mu}(\sum_{n_j}\exp[-(\varepsilon_j-\mu)n_j/(k_BT)])}{\sum_{n_j}\exp[-(\varepsilon_j-\mu)n_j/(k_BT)]}$$

$$= k_BT\frac{\dfrac{d}{d\mu}\{1\pm e^{-(\varepsilon_i-\mu)/(k_BT)}\}^{\pm 1}}{\{1\pm e^{-(\varepsilon_i-\mu)/(k_BT)}\}^{\pm 1}} \quad + \text{フェルミ；}- \text{ボース (cf. (13.1.5), (13.1.6))}$$

上式からフェルミ粒子では

$$f_j = \frac{e^{-(\varepsilon_i-\mu)/(k_BT)}}{1+e^{-(\varepsilon_i-\mu)/(k_BT)}} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i-\mu)/(k_BT)}+1}$$

ボース粒子では

$$f_j = \frac{1}{\{1-e^{-(\varepsilon_i-\mu)/(k_BT)}\}^{-1}}\frac{e^{-(\varepsilon_i-\mu)/(k_BT)}}{\{1-e^{-(\varepsilon_i-\mu)/(k_BT)}\}^2} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i-\mu)/(k_BT)}-1}$$

上の二つの式は (13.1.1) と一致する．すなわち，大分配関数を用いることによって，§5.4 の場合に比べてはるかに簡単に (13.1.1) が得られたのである．

以下，フェルミ-ディラック統計およびボース-アインシュタイン統計にしたがう理想気体，すなわち，**理想フェルミ気体**と**理想ボース気体**について別々に議論する．

§13.2　理想フェルミ気体 (0 K)

(13.1.1) より理想フェルミ気体の分布関数は

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/(k_BT)}+1} \tag{13.2.1}$$

である．ただし，エネルギーはほぼ連続的に分布しているから[1)] (脚注次頁)，

ε_i を ε に置き換えた．理想フェルミ気体のモデルが当てはまる例として，金属中の電子が考えられる．例えば，ナトリウム金属では Na の価電子 (3s) が原子から離れて結晶中を運動しており，金属の電気伝導に寄与する．これらの電子は互いにクーロン相互作用を及ぼし合うし，Na^+ からなる結晶場の影響を受けるが，自由電子として扱っていろいろな実験事実を説明できる (**自由電子模型**)．他の例として，極低温まで液体である ^{3}He が挙げられる (後述)．電子の場合，電子スピン (角運動量の 2 乗) の量子数が $s = 1/2$ で，$m_s = \pm(1/2)$ の 2 個のスピン状態をもつ．同様に，^{3}He では核スピン (角運動量の 2 乗) の量子数が $I = 1/2$ で，$m_I = \pm(1/2)$ の 2 個のスピン状態をもつ．次に，このような粒子について分布関数の性質を考える．

$T \to 0$ のときは，(13.2.1) から

$$\left.\begin{array}{ll} \varepsilon < \mu & f(\varepsilon) = 1 \\ \varepsilon = \mu & f(\varepsilon) = 1/2 \\ \varepsilon > \mu & f(\varepsilon) = 0 \end{array}\right\} \qquad (13.2.2)$$

となる．この結果は**図 13.2** の太線のようになる．準位図で示すと**図 13.3** のとおりである．$\varepsilon = \mu$ の場合を除き，同じエネルギー準位に 2 個ずつ粒子が入っ

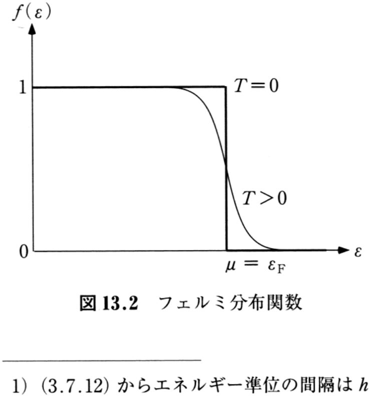


図 13.2 フェルミ分布関数

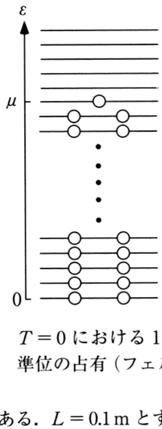


図 13.3 $T = 0$ における 1 粒子状態の準位の占有 (フェルミ粒子)

1) (3.7.12) からエネルギー準位の間隔は $h^2/2mL^2$ 程度である．$L = 0.1$ m とすると，質量の小さい電子でさえ，$h^2/2m_eL^2 \cong 2.41 \times 10^{-35}$ J である．

ているのは，スピン状態による縮退のためである．すなわち，$T\to 0$ で粒子はエネルギーの低い順に 1 粒子状態を占める．そして，最高の被占準位が化学ポテンシャル μ に相当する．

§3.7 (p.61) で述べたように，理想気体（自由粒子）の 1 粒子状態は運動量空間の体積 $(2\pi\hbar/L)^3$ ごとに 1 個ある．スピン量子数が 1/2 の粒子の場合，スピン状態の相違を考慮して，1 粒子状態は運動量空間に $2\cdot(L/2\pi\hbar)^3 = 2V/(2\pi\hbar)^3$ の密度で一様に分布している．$\varepsilon = p^2/2m$ であるから

$$\varepsilon_F = p_F{}^2/(2m) \qquad (13.2.3)$$

とすると，$T\to 0$ で，$\varepsilon = 0 \sim \mu (=\varepsilon_F)$ に分布した粒子は運動量空間の半径 p_F の球の内部に含まれる状態を満たすことになる**（図 13.4）**．この球を**フェルミ球** (Fermi sphere)，球の表面を**フェルミ面** (Fermi surface) という．粒子の総数は状態密度に球の体積を掛けて

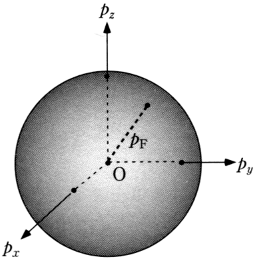


図 13.4　フェルミ球

$$N = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3}\frac{4\pi}{3}p_F{}^3$$

$$\therefore \ p_F = \hbar\left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{1/3} \qquad (13.2.4)$$

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{2/3} \qquad (13.2.5)$$

p_F を**フェルミ運動量** (Fermi momentum)，ε_F を**フェルミエネルギー** (Fermi energy) と呼ぶ．また ε_F を温度に換算して

$$\varepsilon_F = k_B T_F \qquad (13.2.6)$$

とおき，T_F を**フェルミ温度** (Fermi temperature) という．なお，上述したように，$T\to 0$ では化学ポテンシャルは ε_F に等しい．

$$\mu = \varepsilon_F \qquad (13.2.7)$$

次の例題で示すように，一般の金属で ε_F は数 eV, T_F は数万 K 程度である．

［例題 13.1］　Na の分子量は 23.0，固体の密度は $0.97\ \mathrm{g/cm^3}$ である．自由電子のフェルミ運動量，フェルミエネルギーおよびフェルミ温度を計算せよ．

［解］　Na 固体のモル体積は $V = (23.0/0.97)\times 10^{-6}\,\mathrm{m^3} = 2.37\times 10^{-5}\,\mathrm{m^3}$．この中に $N = 6.02\times 10^{23}$ 個の価電子が存在する．よって

$$p_{\mathrm{F}} = \hbar\left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{1/3} = 1.05\times 10^{-34}\,\mathrm{J\,s}\times\left(\frac{3\times 3.14^2\times 6.02\times 10^{23}}{2.37\times 10^{-5}\,\mathrm{m^3}}\right)^{1/3}$$

$$= 9.5\times 10^{-25}\,\mathrm{kg\,m\,s^{-1}}$$

$$\varepsilon_{\mathrm{F}} = \frac{\hbar^2}{2m_{\mathrm{e}}}\left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{2/3} = \frac{(1.05\times 10^{-34}\,\mathrm{J\,s})^2}{2\times 9.11\times 10^{-31}\,\mathrm{kg}}\times\left(\frac{3\times 3.14^2\times 6.02\times 10^{23}}{2.37\times 10^{-5}\,\mathrm{m^3}}\right)^{2/3}$$

$$= 5.0\times 10^{-19}\,\mathrm{J} = 3.1\,\mathrm{eV}$$

$$T_{\mathrm{F}} = \frac{\varepsilon_{\mathrm{F}}}{k_{\mathrm{B}}} = \frac{5.0\times 10^{-19}\,\mathrm{J}}{1.38\times 10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}}} = 3.6\times 10^4\,\mathrm{K}$$

なお，フェルミ速度は $v_{\mathrm{F}} = p_{\mathrm{F}}/m_{\mathrm{e}}$ で定義される．その値は

$$v_{\mathrm{F}} = \frac{p_{\mathrm{F}}}{m_{\mathrm{e}}} = \frac{9.5\times 10^{-25}\,\mathrm{kg\,m\,s^{-1}}}{9.11\times 10^{-31}\,\mathrm{kg}} = 1.0\times 10^6\,\mathrm{m\,s^{-1}}$$

次に理想気体（自由粒子）では（3.7.13）より $0\sim\varepsilon$ のエネルギーをもつ粒子数は $\Omega(\varepsilon) = 4\pi V(2m\varepsilon)^{3/2}/(3h^3)$ である．よってエネルギーが $\varepsilon\sim\varepsilon+d\varepsilon$ の粒子数は，スピン量子数が 1/2 の粒子の場合，スピン状態の相違を考慮して

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = 2\frac{d\Omega}{d\varepsilon}d\varepsilon = \frac{4\pi V\,2m(2m\varepsilon)^{1/2}}{h^3}d\varepsilon$$

$$= \frac{\sqrt{2}\,Vm^{3/2}}{\pi^2\hbar^3}\varepsilon^{1/2}d\varepsilon \qquad (13.2.8)$$

エネルギーはほぼ連続的に分布しており，占有数は（13.2.1）であるから，粒子の総数（$\sum_i n_i$）は

$$N = \int_0^\infty D(\varepsilon)f(\varepsilon)d\varepsilon \qquad (13.2.9)$$

また，全エネルギー（$\sum_i \varepsilon_i n_i$）は

$$E = \int_0^\infty \varepsilon D(\varepsilon)f(\varepsilon)d\varepsilon \qquad (13.2.10)$$

となる．

$T \to 0$ の場合は (13.2.2) の $f(\varepsilon)$ の性質を用いて

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} D(\varepsilon)\, f(\varepsilon)\, d\varepsilon = \frac{\sqrt{2}\, V m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{1/2}\, d\varepsilon$$

$$= \frac{V(2m)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3}\, {\varepsilon_F}^{3/2} \tag{13.2.11}$$

これは (13.2.5) を N について解いた結果と一致する．同様に，$T \to 0$ の E を E_0 とすると

$$E_0 = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon D(\varepsilon)\, f(\varepsilon)\, d\varepsilon = \frac{\sqrt{2}\, V m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{3/2}\, d\varepsilon = \frac{V\,(2m)^{3/2}}{5\pi^2 \hbar^3}\, {\varepsilon_F}^{5/2}$$

$$= \frac{3}{5} N \varepsilon_F = \frac{3}{5} N \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \quad (\text{cf. } (13.2.5)) \tag{13.2.12}$$

対応する圧力は $P = -(\partial E / \partial V)_{S,N}$ より

$$P_0 = \frac{2}{5} N \frac{\hbar^2}{2m} \frac{(3\pi^2 N)^{2/3}}{V^{5/3}} = \frac{2}{5} \frac{N \varepsilon_F}{V} \tag{13.2.13}$$

上式によると，フェルミ粒子系では，0 K でも粒子は静止しないのでエネルギーをもち，それに伴う圧力がある．これは古典力学では考えられない量子系の特徴である．

$T > 0$ のとき，(13.2.9) と (13.2.10) の積分を一般的に行うのは困難である．次節で $k_B T \ll \mu$ の場合について考察する．

§13.3　理想フェルミ気体（有限温度）

ここでは，低温で $k_B T \ll \mu$ が成り立つ場合を考える．このときの $f(\varepsilon)$ は $T \to 0$ のときの関数形（点線）が μ の近くでくずれたものになる **(図 13.5)**．(13.2.1) において，$\varepsilon < \mu$ のときは $|\varepsilon - \mu| \gg k_B T$ の領域で $e^{(\varepsilon-\mu)/(k_B T)} \ll 1$ であるから，$f(\varepsilon) \cong 1$ となる．また，$\varepsilon > \mu$ のときは $\varepsilon - \mu \gg k_B T$ の領域で $e^{(\varepsilon-\mu)/(k_B T)} \gg 1$ であるから，$f(\varepsilon) \cong 0$ となる．

(13.2.9), (13.2.10) の右辺の積分は

$$I = \int_0^{\infty} g(\varepsilon)\, f(\varepsilon)\, d\varepsilon \tag{13.3.1}$$

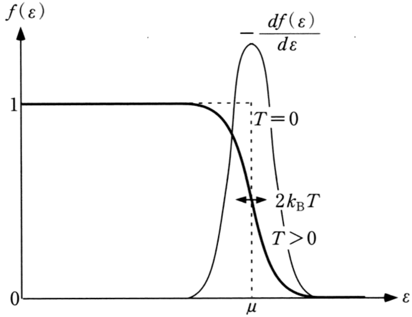


図 13.5　$f(\varepsilon)$ と $f'(\varepsilon)$ のエネルギー依存性．$|\varepsilon-\mu|=5k_{\mathrm{B}}T$ で，$f(\varepsilon)$ の $T=0$ のときの値からのずれは 0.7 % 程度．

に形に書ける．ただし，$I=N$ の場合は $g(\varepsilon)=D(\varepsilon)\propto\varepsilon^{1/2}$，$I=E$ の場合 $g(\varepsilon)=\varepsilon D(\varepsilon)\propto\varepsilon^{3/2}$ である．ここで

$$G(\varepsilon)=\int_0^{\varepsilon}g(\varepsilon')\,d\varepsilon' \tag{13.3.2}$$

とおく．このとき $dG(\varepsilon)/d\varepsilon=g(\varepsilon)$ であるから，(13.3.1) の右辺を部分積分して

$$I=[G(\varepsilon)\,f(\varepsilon)]_0^{\infty}+\int_0^{\infty}G(\varepsilon)\left\{-\frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon}\right\}d\varepsilon \tag{13.3.3}$$

上式の第 1 項については，$\varepsilon\to\infty$ のとき，$G(\varepsilon)\,f(\varepsilon)\propto\varepsilon^{3/2}e^{-\varepsilon/(k_{\mathrm{B}}T)}$ または $\propto\varepsilon^{5/2}e^{-\varepsilon/(k_{\mathrm{B}}T)}$ であるから，$G(\infty)\,f(\infty)=0$，また $\varepsilon\to0$ のとき，$G(\varepsilon)\,f(\varepsilon)\propto\varepsilon^{3/2}$ または $\propto\varepsilon^{5/2}$ であるから，$G(0)\,f(0)=0$ となる．よって第 1 項は消える．第 2 項では

$$-\frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon}=\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}\frac{e^{(\varepsilon-\mu)/(k_{\mathrm{B}}T)}}{\{e^{(\varepsilon-\mu)/(k_{\mathrm{B}}T)}+1\}^2}=\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}\frac{1}{\{e^{(\varepsilon-\mu)/(k_{\mathrm{B}}T)}+1\}\{e^{-(\varepsilon-\mu)/(k_{\mathrm{B}}T)}+1\}}$$

である．$-df(\varepsilon)/d\varepsilon$ の形を図 13.5 に示す．$k_{\mathrm{B}}T\ll\mu$ のときは μ を中心とする幅の狭いピークである[1)]．この幅 ($\approx k_{\mathrm{B}}T$) の中で，$G(\varepsilon)\propto\varepsilon^{3/2}$ (または $\propto\varepsilon^{5/2}$)

1) $|\varepsilon-\mu|>k_{\mathrm{B}}T$ で，$-df(\varepsilon)/d\varepsilon$ は $|\varepsilon-\mu|$ の増加とともに急速に 0 に近づく．

はほとんど変化しないので，μ のまわりでテイラー展開をすると

$$G(\varepsilon) = G(\mu) + \left(\frac{dG}{d\varepsilon}\right)_\mu (\varepsilon - \mu) + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2G}{d\varepsilon^2}\right)_\mu (\varepsilon - \mu)^2 + \cdots \quad (13.3.4)$$

これを (13.3.3) の第 2 項に代入すると

$$I = G(\mu)\int_0^\infty \left\{-\frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon}\right\} d\varepsilon + \left(\frac{dG}{d\varepsilon}\right)_\mu \int_0^\infty (\varepsilon - \mu)\left\{-\frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon}\right\} d\varepsilon$$
$$+ \frac{1}{2}\left(\frac{d^2G}{d\varepsilon^2}\right)_\mu \int_0^\infty (\varepsilon - \mu)^2 \left\{-\frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon}\right\} d\varepsilon + \cdots \quad (13.3.5)$$

上式の第 1 項の積分は

$$\int_0^\infty \left\{-\frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon}\right\} d\varepsilon = [-f(\varepsilon)]_0^\infty = -(0-1) = 1$$

第 2 項の積分は，$(\varepsilon - \mu)/(k_B T) = t$ として

$$\frac{1}{k_B T}\int_0^\infty \frac{\varepsilon - \mu}{\{e^{(\varepsilon-\mu)/(k_B T)} + 1\}\{e^{-(\varepsilon-\mu)/(k_B T)} + 1\}} d\varepsilon = k_B T \int_{-\mu/(k_B T)}^\infty \frac{t}{\{e^t + 1\}\{e^{-t} + 1\}} dt$$
$$\cong k_B T \int_{-\infty}^\infty \frac{t}{\{e^t + 1\}\{e^{-t} + 1\}} dt$$

ただし，$t = -\mu/(k_B T)$ で被積分関数は非常に小さくなるから[1]，積分の下限を $-\infty$ に置き換えた．ところで，被積分関数は t の奇関数であるから，結局，第 2 項の積分は 0 となる[2]．第 3 項の積分は上と同じ積分変換をすると

$$(k_B T)^2 \int_{-\infty}^\infty \frac{t^2}{\{e^t + 1\}\{e^{-t} + 1\}} dt = 2(k_B T)^2 \int_0^\infty \frac{t^2}{\{e^t + 1\}\{e^{-t} + 1\}} dt$$

右辺の積分は公式

$$\int_0^\infty \frac{t^p}{\{e^t + 1\}\{e^{-t} + 1\}} dt = \left(1 - \frac{1}{2^{p-1}}\right) p!\,\zeta(p) \qquad \zeta(p) : \zeta\text{ 関数}^{3)} \quad (13.3.6)$$

を用いると

$$\int_0^\infty \frac{t^2}{\{e^t + 1\}\{e^{-t} + 1\}} dt = \left(1 - \frac{1}{2}\right) 2!\,\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}$$

---

1) $-t \gg 1$ $(k_B T \ll \mu)$ のとき，$t/\{e^t + 1\}\{e^{-t} + 1\} \propto t e^t$ である．

2) $-df(\varepsilon)/d\varepsilon = 1/[k_B T \{e^t + 1\}\{e^{-t} + 1\}]$ は t の偶関数である (図 13.5)．

3) §10.2，p.217 脚注 1) 参照．

よって，第 3 項の積分は $(\pi^2/3)(k_{\mathrm{B}}T)^2$ となる．以上の結果を (13.3.5) に代入すると

$$\begin{aligned} I &= G(\mu) + \frac{\pi^2}{6}\left(\frac{d^2G}{d\varepsilon^2}\right)_\mu (k_{\mathrm{B}}T)^2 + \cdots \\ &= \int_0^\mu g(\varepsilon)\,d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}\left(\frac{dg}{d\varepsilon}\right)_\mu (k_{\mathrm{B}}T)^2 + \cdots \end{aligned} \tag{13.3.7}$$

次に，上式を使って (13.2.9) の N を計算する．この場合 $g(\varepsilon)=D(\varepsilon)$ であるから

$$N = \int_0^\mu D(\varepsilon)\,d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}\left(\frac{dD}{d\varepsilon}\right)_\mu (k_{\mathrm{B}}T)^2 \tag{13.3.8}$$

ただし，高次の項を省いた．第 1 項において μ は一般に温度の関数である[1)]．0 K における μ を $\mu_0(=\varepsilon_{\mathrm{F}})$ とする．$\mu \gg k_{\mathrm{B}}T$ の場合には，μ は μ_0 からほとんど変わらないとして，$\mu=\mu_0+\Delta\mu$ とすると，第 1 項は

$$\int_0^\mu D(\varepsilon)\,d\varepsilon = \int_0^{\mu_0} D(\varepsilon)\,d\varepsilon + \int_{\mu_0}^{\Delta\mu} D(\varepsilon)\,d\varepsilon \cong N + D(\mu_0)\,\Delta\mu \tag{13.3.9}$$

ただし $\int_0^{\mu_0} D(\varepsilon)\,d\varepsilon$ は 0 K のときの N の計算式に相当することを用いた．(13.3.8), (13.3.9) から N を消すと

$$D(\mu_0)\,\Delta\mu + \frac{\pi^2}{6}\left(\frac{dD}{d\varepsilon}\right)_{\mu_0} (k_{\mathrm{B}}T)^2 = 0 \tag{13.3.10}$$

ただし，第 2 項で μ を μ_0 とおいた．この式から次式が得られる．

$$\mu(T) = \mu_0 - \frac{\pi^2}{6}\frac{(dD/d\varepsilon)_{\mu_0}}{D(\mu_0)}(k_{\mathrm{B}}T)^2 \tag{13.3.11}$$

(13.2.8) から

$$D(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2}\,Vm^{3/2}}{\pi^2\hbar^3}\,\varepsilon^{1/2} \qquad \frac{dD(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2}\,\pi^2\hbar^3}\,\varepsilon^{-1/2} \tag{13.3.12}$$

である．よって $\mu_0=\varepsilon_{\mathrm{F}}$ とおくと

$$\mu(T) = \varepsilon_{\mathrm{F}} - \frac{\pi^2}{12}\frac{(k_{\mathrm{B}}T)^2}{\varepsilon_{\mathrm{F}}} \tag{13.3.13}$$

---

1) $\mu(T,V,N)$ として V, N を一定とする．

温度が上昇すると化学ポテンシャルが下がることがわかる．§5.4 (p.113) で述べたように，さらに高温になってボルツマン分布に近づくと，すべての ε_i で $e^{(\varepsilon_i-\mu)/(k_B T)} \gg 1$ が成立する．このとき，μ は負の大きい値 ($|\mu| \gg k_B T$) をもつ．

次に (13.3.7) を使って，(13.2.10) のエネルギーを計算する．この場合，$g(\varepsilon) = \varepsilon D(\varepsilon)$ であるから，(13.3.7) から

$$E = \int_0^\mu \varepsilon D(\varepsilon)\, d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}\left(\frac{d(\varepsilon D)}{d\varepsilon}\right)_\mu (k_B T)^2 \qquad (13.3.14)$$

前と同様に計算すると，第 1 項は

$$\int_0^\mu \varepsilon D(\varepsilon)\, d\varepsilon = \int_0^{\mu_0} \varepsilon D(\varepsilon)\, d\varepsilon + \int_{\mu_0}^{\Delta\mu} \varepsilon D(\varepsilon)\, d\varepsilon \cong E_0 + \mu_0 D(\mu_0)\,\Delta\mu$$

$$= E_0 - \frac{\pi^2}{6}\mu_0\left(\frac{dD}{d\varepsilon}\right)_{\mu_0}(k_B T)^2 \qquad (\text{cf. } (13.3.10))$$

第 2 項は，$\mu = \mu_0$ として

$$\frac{\pi^2}{6}\left(\frac{d(\varepsilon D)}{d\varepsilon}\right)_{\mu_0}(k_B T)^2 = \frac{\pi^2}{6} D(\mu_0)\,(k_B T)^2 + \frac{\pi^2}{6}\mu_0\left(\frac{dD}{d\varepsilon}\right)_{\mu_0}(k_B T)^2$$

であるから

$$E(T) = E_0 + \frac{\pi^2}{6} D(\mu_0)\,(k_B T)^2 = E_0 + \frac{\pi^2}{6}\,\frac{\sqrt{2}\, V m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3}\,{\varepsilon_F}^{1/2}\,(k_B T)^2$$

(13.2.11) より $N/\varepsilon_F = V(2m)^{3/2}{\varepsilon_F}^{1/2}/(3\pi^2\hbar^3)$ であるから

$$E(T) = E_0 + \frac{\pi^2}{4} N \frac{(k_B T)^2}{\varepsilon_F} \qquad (13.3.15)$$

上式から定積熱容量は

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} N \frac{{k_B}^2 T}{\varepsilon_F} \qquad (13.3.16)$$

よって，フェルミ粒子系の低温における熱容量は T の 1 次に比例して増加することがわかる．

金属では，(13.3.16) の電子による熱容量に加えて格子振動に基づく熱容量がある．格子振動の熱容量は低温では T^3 に比例する ((10.2.12))．両者を加えると，金属の低温における熱容量の温度依存性は

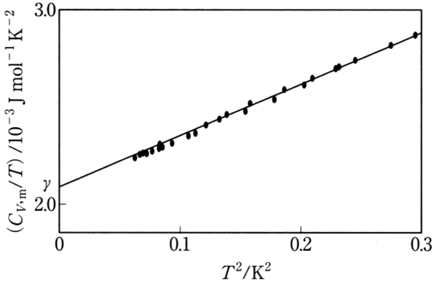


図 13.6　低温におけるカリウムのモル定積熱容量 $C_{V,\mathrm{m}}/T$ の温度変化．● は実験値．

$$C_V = \gamma T + AT^3 \qquad \gamma = \frac{\pi^2}{2} N \frac{{k_\mathrm{B}}^2}{\varepsilon_\mathrm{F}} \tag{13.3.17}$$

この式を書き直して

$$\frac{C_V}{T} = \gamma + AT^2 \tag{13.3.18}$$

よって，横軸に T^2，縦軸に C_V/T の測定値をとると直線が得られる．カリウムの場合を**図 13.6** に示す．γ の実験値から (13.3.17) を用いて ε_F を求め，理想フェルミ気体の式 (13.2.5) から電子の有効質量 m_e^* を求めると，その値は自由電子の値 m_e に近い．$m_\mathrm{e}^*/m_\mathrm{e}$ の値はナトリウムでは 1.24，アルミニウムでは 1.49 程度である．

理想気体では並進運動に基づく定積熱容量は $(3/2)Nk_\mathrm{B}T$ であった．これに対し，(13.3.16) によると，フェルミ粒子の定積熱容量は $k_\mathrm{B}/\varepsilon_\mathrm{F}$ のオーダーだけ小さい．これは，低温ではフェルミ準位のところまで粒子が充満しているので，$k_\mathrm{B}T$ の熱エネルギーを獲得して熱励起できる粒子は ε_F の下のエネルギー幅 $k_\mathrm{B}T$ の準位にある粒子だけのためである．このように $k_\mathrm{B}T \ll \varepsilon_\mathrm{F}$ でフェルミ統計に特有な量子効果を示す現象を**フェルミ縮退** (Fermi degeneracy) という．前節で導入したフェルミ温度 $T_\mathrm{F}(=\varepsilon_\mathrm{F}/k_\mathrm{B})$ はフェルミ縮退が生じる目安を与える温度である．前述したように金属の T_F は数万 K であるから，金属中の電子は常温でも強く縮退しており，量子性が無視できない．一方，^{3}He の場

合，質量が電子に比べてはるかに大きいので，T_F が小さくなる．モル体積 $37.9\times10^{-6}\,\mathrm{m}^3$ を用いて計算すると $T_F=4.9\,\mathrm{K}$ となる．^{3}He においても，1 K 以下の低温で T の 1 次に比例する比熱が見出されており，γ の測定値も計算値に近い．

§13.4　理想ボース気体 (0 K)

(13.1.1) より理想ボース気体の分布関数は次式で与えられる．

$$f(\varepsilon)=\frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/(k_BT)}-1} \tag{13.4.1}$$

$T=0$ では系は最低エネルギーとなる．ボース粒子は一つの 1 粒子状態を何個でも占めることができるから，$T\to0$ ではすべての粒子が最低の 1 粒子状態を占めることになる (**図 13.7**)．すなわち，粒子数を N として

$$\varepsilon=0 \text{ のとき} \qquad f(\varepsilon)=N$$

$$\varepsilon>0 \text{ のとき} \qquad f(\varepsilon)=0$$

である．そのためには

$$T\to0 \text{ で} \qquad f(0)=\frac{1}{e^{-\mu/(k_BT)}-1}\to\infty$$

すなわち

$$\mu=0 \tag{13.4.2}$$

でなければならない．

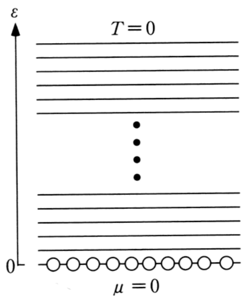


図 13.7　$T=0$ における 1 粒子状態の準位の占有（ボース粒子）

一般に特定の 1 粒子状態にマクロな数の粒子が凝縮する現象を**ボース凝縮** (Bose condensation) または**ボース-アインシュタイン凝縮**という．0 K では粒子は完全に最低エネルギー準位に凝縮している．なお，この凝縮は気体から液体への凝縮と異なり，位置空間での凝縮ではなくて運動量空間での凝縮であることに留意されたい．

§13.5　理想ボース気体（有限温度）

(13.4.1) の $f(\varepsilon)$ は分布数であるから正でなければならない．よって，$e^{(\varepsilon-\mu)/(k_BT)}>1$ となるから，$T>0$ で $\varepsilon>\mu$ である．一方，$\varepsilon\geq 0$ であるから

$$T>0 \quad \text{で} \quad \mu<0 \tag{13.5.1}$$

となる．T は常に正であるから $\mu<0$ である．

次に状態密度は，^{4}He のようにスピン量子数 $I=0$ の場合，縮退がないから，(13.2.8) の 1/2 倍になる．

$$D(\varepsilon)=\frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2}\,\pi^2\hbar^3}\,\varepsilon^{1/2} \tag{13.5.2}$$

上式から

$$N=\int_0^\infty D(\varepsilon)\,f(\varepsilon)\,d\varepsilon=\frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2}\,\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty\frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{(\varepsilon-\mu)/(k_BT)}-1}\,d\varepsilon \tag{13.5.3}$$

上式で $\varepsilon/(k_BT)=t,\ -\mu/(k_BT)=\alpha$ とおくと，$\varepsilon^{1/2}d\varepsilon=(k_BT)^{3/2}t^{1/2}dt$ であるから

$$N=\frac{Vm^{3/2}(k_BT)^{3/2}}{\sqrt{2}\,\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty\frac{t^{1/2}}{e^{t+\alpha}-1}\,dt \tag{13.5.4}$$

この式の積分

$$I(\alpha)=\int_0^\infty\frac{t^{1/2}}{e^{t+\alpha}-1}\,dt$$

は被積分関数からわかるように α の減少関数である（**図 13.8**，$\mu<0$ であるから，$\alpha>0$）．$\alpha=0$ では被積分関数の分母は $t=0$ のとき 0 となるが，積分の値は発散しない．積分公式

$$\int_0^\infty\frac{t^p}{e^t-1}\,dt=\Gamma(p+1)\,\zeta(p+1) \tag{13.5.5}$$

を用いると，p.217 脚注 1) を参照して

$$I(0)=\int_0^\infty\frac{t^{1/2}}{e^t-1}\,dt=\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)\zeta\left(\frac{3}{2}\right)=\frac{\sqrt{\pi}}{2}\,\zeta\left(\frac{3}{2}\right)=\frac{\sqrt{\pi}}{2}\,2.612\cdots\cong 2.315 \tag{13.5.6}$$

となる（(A.2.2), (A.2.5) より $\Gamma(3/2)=\sqrt{\pi}/2$）．(13.5.4) を変形して

$$I(\alpha)=\frac{\sqrt{2}\,\pi^2\hbar^3N}{Vm^{3/2}(k_BT)^{3/2}} \tag{13.5.7}$$

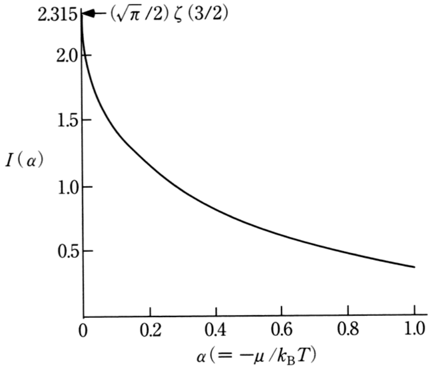


図 13.8 $I(\alpha)$ の α 依存性

この式の右辺は T が小さくなるといくらでも大きくなるが，左辺の最大値は $I(0)$ であるから

$$I(0)=\frac{\sqrt{2}\,\pi^2\hbar^3N}{Vm^{3/2}(k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{C}})^{3/2}} \tag{13.5.8}$$

$$\therefore\ \ T_{\mathrm{C}}=\frac{2\pi\hbar^2}{k_{\mathrm{B}}m}\left\{\frac{N}{\zeta(3/2)\,V}\right\}^{2/3} \tag{13.5.9}$$

として，$T<T_{\mathrm{C}}$ の温度では (13.5.7)（または (13.5.3)）は成立しない．また，(13.5.3) では $\varepsilon=0$ のとき被積分関数が 0 となり，積分に寄与しない．しかし，^{4}He では 1 K のオーダーの温度でボース凝縮が起こって $\varepsilon=0$ の準位をマクロな数の粒子が占めることが知られている．したがって，(13.5.7)（または (13.5.3)）はボース凝縮が起こるような低温では使えないことになるのである．

このような不都合が生じた原因は，本来不連続な分布関数の式 (13.1.1)

$$f_i=\frac{1}{e^{(\varepsilon_i-\mu)/(k_{\mathrm{B}}T)}-1} \tag{13.5.10}$$

を (13.5.3) では連続関数 $f(\varepsilon)$ で置き換えて積分計算をしたためである．ε_i の縮退度を g_i として，(13.5.3) は本来 $N=\sum_{i=0}^{\infty}n_i=\sum_{i=0}^{\infty}g_if_i$ とすべきである．そ

こで，低温で問題となる低エネルギーのいくつかの準位 $\varepsilon_0(=0), \varepsilon_1, \varepsilon_2, \cdots, \varepsilon_j$，を和の形で表し，$\varepsilon_{\rm L} > \varepsilon_j$ の部分を積分を使って表せば，(13.5.3) は次のように書ける．

$$N = \sum_{i=0}^{j} g_i f_i + \frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2}\,\pi^2\hbar^3}\int_{\varepsilon_{\rm L}}^{\infty}\frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{(\varepsilon-\mu)/(k_{\rm B}T)}-1}\,d\varepsilon$$

$$= \frac{1}{e^{-\mu/(k_{\rm B}T)}-1} + \frac{6}{e^{(\varepsilon_1-\mu)/(k_{\rm B}T)}-1} + \cdots + \frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2}\,\pi^2\hbar^3}\int_{\varepsilon_{\rm L}}^{\infty}\frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{(\varepsilon-\mu)/(k_{\rm B}T)}-1}\,d\varepsilon \tag{13.5.11}$$

上式の第 1 項は自由粒子のエネルギー準位 (3.7.12) (ただし，$L_x = L_y = L_z = L$ とした)

$$\varepsilon_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{2mL^2}({n_x}^2 + {n_y}^2 + {n_z}^2) \qquad n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \tag{13.5.12}$$

において，$(n_x, n_y, n_z) = (0, 0, 0) : (g_0 = 1)$ に，第 2 項は $(n_x, n_y, n_z) = (\pm 1, 0, 0), (0, \pm 1, 0), (0, 0, \pm 1) : (g_1 = 6)$ に基づく項である．さて，(13.5.11) の右辺の第 1 項と第 2 項の大きさを見積もってみよう．いま 1 mol の ^{4}He が 1 K の温度で凝縮を起こしているものとする．このとき第 1 項は $1/(e^{-\mu/(k_{\rm B}T)}-1) \gtrsim 10^{21}$ である[1)]．これに対し，次の例題が示すように，第 2 項は 2.3×10^{15} であるから，第 1 項に対し第 2～j 項を無視できる．また，次の例題の解からわかるように，$|\mu| \ll \varepsilon_{\rm L}$ であるから積分中の μ を省いて，(13.5.11) は次のようになる．

$$N = \frac{1}{e^{-\mu/(k_{\rm B}T)}-1} + \frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2}\,\pi^2\hbar^3}\int_{\varepsilon_{\rm L}}^{\infty}\frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\varepsilon/(k_{\rm B}T)}-1}\,d\varepsilon$$

上式で $\varepsilon_{\rm L}$ は十分小さいので積分の下限を 0 にしてよい．よって

$$N = \frac{1}{e^{-\mu/(k_{\rm B}T)}-1} + \frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2}\,\pi^2\hbar^3}\int_{0}^{\infty}\frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\varepsilon/(k_{\rm B}T)}-1}\,d\varepsilon$$

$$= \frac{1}{e^{-\mu/(k_{\rm B}T)}-1} + \frac{Vm^{3/2}(k_{\rm B}T)^{3/2}}{\sqrt{2}\,\pi^2\hbar^3}I(0) \tag{13.5.13}$$

［**例題 13.2**］　$T = 1\,\rm K$ のとき (13.5.11) の右辺の第 1 項を 10^{21} 程度以上とし

---

1) アボガドロ数の 1/100 のオーダー以上とした．

て，^{4}He の 1 K における μ の値を求めよ．次に第 2 項の大きさを概算せよ．ただし，^{4}He の極低温におけるモル体積は 27.6 cm^3/mol である．

［**解**］ $\dfrac{1}{e^{-\mu/(k_B T)}-1} \gtrsim 10^{21}$

から $e^{-\mu/(k_B T)} \lesssim 1+10^{-21}$, $-\mu/(k_B T) \lesssim \ln(1+10^{-21}) \lesssim 10^{-21}$ であるから

$$0 > \mu \gtrsim -10^{-21} k_B T = -10^{-21} \times 1.38 \times 10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}} \times 1\,\mathrm{K} = -1.38 \times 10^{-44}\ \mathrm{J}$$

すなわち，ボース凝縮が起こる条件では $\mu \approx 0$ としてよい（(13.5.1) 参照）．

次に，1 mol の ^{4}He を含む立方体の 1 辺の大きさは $L = 27.6^{1/3}\,\mathrm{cm} = 3.02 \times 10^{-2}\,\mathrm{m}$，^{4}He の質量は $m = 4.00/6.02 \times 10^{23}\,\mathrm{g} = 6.64 \times 10^{-27}\,\mathrm{kg}$．これらの値を (13.5.12) に入れて

$$\varepsilon_1 = \frac{h^2}{2mL^2}\cdot 1^2 = \frac{(6.63 \times 10^{-34}\,\mathrm{J\,s})^2}{2 \times 6.64 \times 10^{-27}\,\mathrm{kg} \times (3.02 \times 10^{-2}\,\mathrm{m})^2} = 3.63 \times 10^{-38}\,\mathrm{J}$$

よって $|\mu| \ll \varepsilon_1$ である．第 2 項の値はこのことを考慮して

$$\frac{6}{e^{(\varepsilon_1-\mu)/(k_B T)}-1} \cong \frac{6}{e^{\varepsilon_1/(k_B T)}-1} \cong \frac{6}{\varepsilon_1/(k_B T)} = \frac{6 \times 1.38 \times 10^{-23}\,\mathrm{J}}{3.63 \times 10^{-38}\,\mathrm{J}} = 2.3 \times 10^{15}$$

(13.5.13) から $T < T_C$ の低温で 0 エネルギー準位を占める粒子数は，(13.5.8) を用いて

$$n_0 = \frac{1}{e^{-\mu/(k_B T)}-1} = N - \frac{Vm^{3/2}(k_B T)^{3/2}}{\sqrt{2}\,\pi^2\hbar^3} I(0)$$
$$= N\left\{1-\left(\frac{T}{T_C}\right)^{3/2}\right\} \qquad (13.5.14)$$

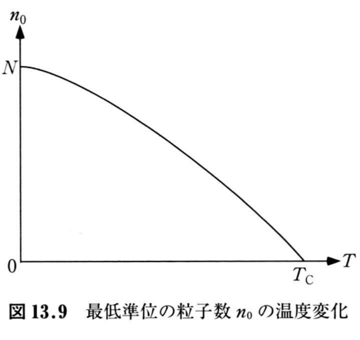


図 13.9　最低準位の粒子数 n_0 の温度変化

上式から $T < T_C$ では最低エネルギー準位にある粒子数は全粒子数と同程度であることがわかる．n_0 と T の関係を**図 13.9** に示す．$T \to 0$ では $n_0 \to N$ となり，すべての粒子が最低エネルギー準位を占める．また，温度を上げると n_0 は $T = T_C$ で消失する．T_C を**転移温度**（transition temperature）という．なお，

^{4}He の場合，転移温度（λ 点，後述）の実測値は 2.2 K である．一方（13.5.9）による計算値は，次の例題で示すように，3.1 K で実測値に近い．

［**例題 13.3**］ ^{4}He の極低温におけるモル体積 27.6 cm^3/mol を用いて，^{4}He の転移温度を計算せよ．

［**解**］［例題 13.2］で求めた m を用いて，(13.5.9) より

$$
\begin{aligned}
T_{\mathrm{C}} &= \frac{2\pi\hbar^2}{k_{\mathrm{B}}m}\left\{\frac{N}{\zeta(3/2)\,V}\right\}^{2/3} \\
&= \frac{2\times 3.14\times(1.05\times 10^{-34}\,\mathrm{J\,s})^2}{1.38\times 10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}}\times 6.64\times 10^{-27}\,\mathrm{kg}}\left(\frac{6.02\times 10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}}}{2.612\times 2.76\times 10^{-5}\,\mathrm{m^3\,mol^{-1}}}\right)^{2/3} \\
&= 3.1\,\mathrm{K}
\end{aligned}
$$

次に，$T < T_{\mathrm{C}}$ におけるボース粒子の全エネルギーを求めよう．最低エネルギーは全系のエネルギーに寄与しないから，積分式を使うことができる．すなわち

$$
E = \int_0^\infty \varepsilon D(\varepsilon)\,f(\varepsilon)\,d\varepsilon = \frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2}\,\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{(\varepsilon-\mu)/(k_{\mathrm{B}}T)}-1}\,d\varepsilon \tag{13.5.15}
$$

$T < T_{\mathrm{C}}$ では $\mu = 0$ としてよいから，前と同じ変数変換をすると

$$
E = \frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2}\,\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\varepsilon/(k_{\mathrm{B}}T)}-1}\,d\varepsilon = \frac{Vm^{3/2}(k_{\mathrm{B}}T)^{5/2}}{\sqrt{2}\,\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty \frac{t^{3/2}}{e^t-1}\,dt \tag{13.5.16}
$$

最右辺の積分は (13.5.5) により

$$
\int_0^\infty \frac{t^{3/2}}{e^t-1}\,dt = \Gamma\left(\frac{5}{2}\right)\zeta\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{2}\,\frac{\sqrt{\pi}}{2}\,\zeta\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}\cdot 1.342\cdots
$$

この式を (13.5.16) に入れて，$T < T_{\mathrm{C}}$ におけるエネルギーは

$$
E = \frac{3}{2}\zeta\left(\frac{5}{2}\right)V\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}(k_{\mathrm{B}}T)^{5/2} \tag{13.5.17}
$$

上式から $T < T_{\mathrm{C}}$ における定積熱容量は

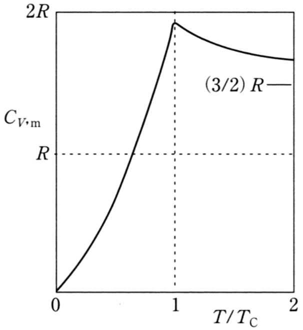


図 13.10　モル定積熱容量の温度変化

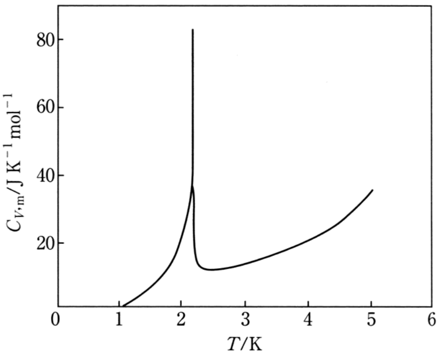


図 13.11　^{4}He の熱容量の実測値の温度変化

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{15}{4}\zeta\left(\frac{5}{2}\right)V\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}{k_\mathrm{B}}^{5/2}T^{3/2}$$

$$= \frac{15}{4}\frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)}Nk_\mathrm{B}\left(\frac{T}{T_\mathrm{C}}\right)^{3/2} \qquad (\text{cf. } (13.5.9)) \qquad (13.5.18)$$

上式からモル定積熱容量 $C_{V,\mathrm{m}}$ は，**図 13.10** に示すように，$T^{3/2}$ に比例して変化し，$T=T_\mathrm{C}$ で$15\zeta(5/2)R/\{4\zeta(3/2)\}\cong 1.927R$ となる．$T>T_\mathrm{C}$ では (13.5.15) において μ を 0 にすることができないので，計算が困難である．計算の詳細については巻末参考書 (7) を参照されたい．$T=T_\mathrm{C}$ で $C_{V,\mathrm{m}}$ は連続であるが，$dC_{V,\mathrm{m}}/dT$ は不連続で，高温で古典値 $3R/2$ に近づく．**図 13.11** に極低温における^{4}He の $C_{V,\mathrm{m}}$ の実測値の温度変化を示す．2.2 K でギリシャ文字の λ（ラムダ）に似た形の鋭いピークを示すので，この点を**ラムダ点** (lambda point) という．この曲線が理想気体近似により求めた図 13.10 と異なっているのは，液体ヘリウムの分子間にはたらく相互作用のためである．液体ヘリウムは温度を下げるとラムダ点で He I 相から He II 相に移り，He II 相は超流動[1] の現象を示すが，これはボース-アインシュタイン凝縮に基づくものと考えられている．

1）粘性抵抗がないため，液体が毛細管中を無限小の圧力差で流れる現象．

問　題

13.1 量子理想気体において，1粒子状態 k を占める粒子数 n_k の平均値 $\bar{n}_k$ からの揺らぎが次式で与えられることを示せ．

$$\overline{(n_k-\bar{n}_k)^2}=\bar{n}_k(1\mp\bar{n}_k) \qquad - \text{フェルミ；} + \text{ボース} \tag{1}$$

ただし，問題11.3の(3)式を用いよ．

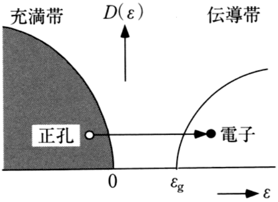
13.2 問題11.4の(4)式を用いて，フェルミおよびボース分布関数を求めよ．

13.3 $T=0\,\mathrm{K}$ におけるフェルミ理想気体の圧力 P_0 とエネルギー E_0 について次式が成立することを示せ．

$$P_0V=\frac{2}{3}E_0 \tag{2}$$

13.4 ボース凝縮を起こしている理想気体についても，前問の(2)式が成立することを示せ．

13.5 **真性半導体** (intrinsic semiconductor，電気伝導が不純物によらない半導体) では，絶対零度において電子で満たされた充満帯 (価電子帯) と空の伝導帯がある．有限温度では，充満帯から伝導帯へ熱励起された電子と充満帯に残された**正孔** (hole，電子の抜け孔) とが電気伝導に寄与する (**図**参照)．図で伝導帯の



状態密度を $D(\varepsilon)=\dfrac{\sqrt{2}\,V}{\pi^2\hbar^3}m_{\mathrm{e}}^{3/2}\sqrt{\varepsilon-\varepsilon_{\mathrm{g}}}$ とする ((13.2.8) の自由電子の式を適用．ただし，電子の質量 m を有効質量 m_{e} で置き換えたもの)．同様に，充満帯の状態密度を $D(\varepsilon)=\dfrac{\sqrt{2}\,V}{\pi^2\hbar^3}m_{\mathrm{h}}^{3/2}\sqrt{-\varepsilon}$ とする (m_{h} は正孔の有効質量)．また，$0<\varepsilon<\varepsilon_{\mathrm{g}}$ のエネルギー領域 (バンド-ギャップ) は $D(\varepsilon)=0$ である．真性半導体の有限温度における化学ポテンシャルと熱励起される電子数を求めよ．ただし，$k_{\mathrm{B}}T\ll\varepsilon_{\mathrm{g}}$ とする．

A 付　録

§A.1 角運動量

(a) 軌道角運動量

原子核のまわりの電子の運動を考えよう．図 A.1 に示すように，原子核のまわりの電子（質量 m_e）の運動量を $\boldsymbol{p}$ とすると，この軌道運動に伴う角運動量は

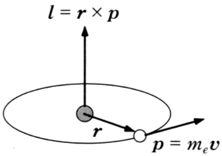


図 A.1　電子の軌道角運動量 $\boldsymbol{l}$

$$\boldsymbol{l} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p} \qquad \text{(A.1.1)}$$

$\boldsymbol{p} \to (\hbar/i)\nabla$ の置き換えによって，角運動量演算子は $\hat{\boldsymbol{l}} = (\hbar/i)\boldsymbol{r} \times \nabla$ となる．これを成分に分けて書くと次のようになる（p.52［例題 3.5］）．

$$\hat{l}_x = \frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) \quad \hat{l}_y = \frac{\hbar}{i}\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right) \quad \hat{l}_z = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \qquad \text{(A.1.2)}$$

これらの演算子は，直交座標を極座標に変換すると

$$\left.\begin{aligned} \hat{l}_x &= i\hbar\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \\ \hat{l}_y &= i\hbar\left(-\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \\ \hat{l}_z &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(A.1.3)}$$

となる[1)]．上式から角運動量の 2 乗の演算子 $\hat{\boldsymbol{l}}^2 = \hat{l}_x{}^2 + \hat{l}_y{}^2 + \hat{l}_z{}^2$ は

$$\hat{\boldsymbol{l}}^2 = -\hbar^2\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\} \qquad \text{(A.1.4)}$$

1）以下，計算過程を省いて結果のみを記す．詳細については巻末参考書 (21) ～ (23) 参照．

$\hat{\boldsymbol{l}}^2$ と $\hat{l}_z$ の固有状態を求める方程式

$$\hat{\boldsymbol{l}}^2 Y = \lambda Y \qquad \hat{l}_z \Phi = \mu \Phi \tag{A.1.5}$$

を解くと，固有関数（$r \to \infty$ で 0 となる 1 価関数）と固有値は

$$\left.\begin{aligned} &Y_{lm}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{2}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}\, P_l^{|m|}(\cos\theta)\,\Phi_m(\varphi) \qquad \lambda = l(l+1)\hbar^2 \\ &\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \qquad \mu = m\hbar \\ &\qquad l = 0, 1, 2, \cdots ;\ m = -l, -l+1, \cdots, l \end{aligned}\right\} \tag{A.1.6}$$

ただし，$Y_{lm}(\theta, \varphi)$ は**球面調和関数**（spherical harmonics）と呼ばれる．また，$P_l^{|m|}(\cos\theta)$ は**ルジャンドルの陪多項式**（associated Legendre polynomial）と呼ばれ，**ルジャンドルの多項式**（Legendre polynomial）

$$P_l(\cos\theta) \equiv \frac{1}{2^l l!}\frac{d^l}{(d\cos\theta)^l}(\cos^2\theta - 1)^l \qquad l = 0, 1, 2, \cdots \tag{A.1.7}$$

を用いて，次のように定義される．

$$P_l^{|m|}(\cos\theta) \equiv \sin^{|m|}\theta \frac{d^{|m|}P_l(\cos\theta)}{(d\cos\theta)^{|m|}} \qquad |m| = 0, 1, 2, \cdots, l \tag{A.1.8}$$

m は l が決まると上式が示すように，$m = -l, -l+1, \cdots -1, 0, 1, \cdots, l-1, l$ の $(2l+1)$ 個の値をとる．$l = 2$ までの Y_{lm} を次に示す（複号は同順）．

$$\left.\begin{aligned} &Y_{00} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \quad Y_{10} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\theta \quad Y_{1,\pm1} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\sin\theta\, e^{\pm i\varphi} \\ &Y_{20} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}(3\cos^2\theta - 1) \qquad Y_{2,\pm1} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin\theta\cos\theta\, e^{\pm i\varphi} \\ &Y_{2,\pm2} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin^2\theta\, e^{\pm 2i\varphi} \end{aligned}\right\} \tag{A.1.9}$$

(A.1.6) から角運動量の 2 乗 $\boldsymbol{l}^2$ の固有値は $l(l+1)\hbar^2$ であるから，角運動量の大きさは $|\boldsymbol{l}| = \sqrt{l(l+1)}\,\hbar$ となる．またその z 成分 $\hat{l}_z$ の固有値は $m\hbar$ である．$l = 2$ $(m = -2, -1, 0, 1, 2)$ の場合を**図 A.2** に示す．$|\boldsymbol{l}| = \sqrt{6}\,\hbar$ である．角運動量の成分 l_x, l_y, l_z のいずれか二つは同時に確定値をとることができない．

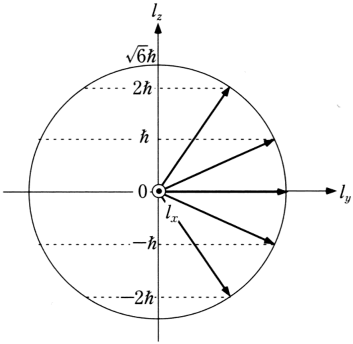


図 A.2　軌道角運動量の量子化，$l=2$ の場合．

したがって，図に示すように，l_z が確定値 $m\hbar$ をとる状態では，l_x, l_y は決まらない[1]．角運動量が l_z 軸方向に向かないのはそのためである（l_z 軸方向になると，$l_x=l_y=0$, $l_z=\sqrt{6}\,\hbar$ となって，各成分の値が決まる）．

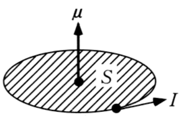


図 A.3　環電流に伴う磁気モーメント μ

古典電磁気学によると，円軌道を流れる電流（環電流）I に伴い磁場が生じる．その磁場は，円（面積 S）の中心に磁気モーメント μ をもつ磁石を置いたときの磁場と同等である（**図 A.3**）．ただし，μ の大きさは

$$\mu = IS \tag{A.1.10}$$

向きは，電流の向きに右ねじをまわしたとき，ねじが進む向きと一致する．電子が角運動量をもつ場合，図 A.1 において電子が軌道を 1 周するのに要する時間 T は電子の速さを v として，$T=2\pi r/v$ である．この間に $-e$ の電流が流れるから $I=-e/T=-ev/(2\pi r)$，よって (A.1.10) から角運動量に伴う磁気モーメントは $\mu=IS=-ev/(2\pi r)\times\pi r^2=-erv/2$ となる．一方，角運

1）不確定性原理のため，x と p_x は同時に確定値をとることができないが，l_x, l_y, l_z 相互の間にも同様な事情がある．(A.1.5) からもわかるように，$\boldsymbol{l}^2$ と $\boldsymbol{l}$ の成分の一つ（この場合 l_z）とは同時に確定値 $l(l+1)\hbar^2$ と $m\hbar$ をとり得る（巻末参考書 (21) ～ (23) 参照）．

動量の大きさは円運動の場合 $l=|\boldsymbol{r}\times m_e\boldsymbol{v}|=m_e rv$ である．これらの式から rv を消去すると，角運動量に伴う磁気モーメントは

$$\mu=-\frac{e}{2m_e}\boldsymbol{l} \qquad \text{(A.1.11)}$$

核のまわりに，電子がいくつかある場合は，電子数を n として，合成角運動量演算子

$$\hat{L}=\sum_{i=1}^{n}\hat{\boldsymbol{l}}_i=(\hbar/i)\sum_{i=1}^{n}\boldsymbol{r}_i\times\nabla_i \qquad \text{(A.1.12)}$$

について上と同様な取り扱いができる．

(b) スピン角運動量

電子スピン角運動量 $\boldsymbol{s}$ は，元素のスペクトルの微細構造を説明するため，1925 年に電子の自転に伴う角運動量として導入された．これに対し軌道角運動量 $\boldsymbol{l}$ は，原子核のまわりを電子が"公転"することに伴う角運動量である（**図 A.4**）．電子スピン角運動量の場合も軌道角運動量と同様な式が成立するとすれば，その演算子を $\hat{\boldsymbol{s}}$ として，$\hat{\boldsymbol{s}}^2$ の固有値は $s(s+1)\hbar^2$, $\hat{s}_z$ の固有値は $m_s\hbar\ (m_s=-s, -s+1, \cdots, s)$ になると考えられる（(A.1.5) 参照）．

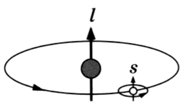


図 A.4　軌道角運動量 $\boldsymbol{l}$ とスピン角運動量 $\boldsymbol{s}$

ところで，元素のスペクトルの解析の結果，電子の場合，量子数 $s=1/2$ が妥当であることがわかった[1]．したがって $m_s=-1/2, 1/2$ となる．すなわち，

$$\left.\begin{array}{l}\hat{\boldsymbol{s}}^2\text{ の固有値：}(1/2)(1/2+1)\hbar^2=(3/4)\hbar^2\\ \hat{s}_z\text{ の固有値：}m_s\hbar=\pm\hbar/2\end{array}\right\} \qquad \text{(A.1.13)}$$

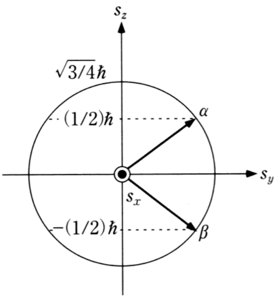


図 A.5　電子スピン

1）軌道角運動量もスピン角運動量も磁気モーメントを伴っている．これらの磁気モーメントの相互作用でエネルギー準位が分裂し，スペクトルに微細構造が生じる．したがって，微細構造から s がわかる．

である．$(s, m_s) = (1/2, 1/2)$ のものを上向きスピン，$(1/2, -1/2)$ のものを下向きスピンと呼び，それぞれ記号 α と β で表す（**図 A.5** 参照）．なお，スピンは電子が自転する球であると仮定しており，量子力学の考え方と合わない．スピンの概念は後に相対論を入れた量子力学によって自然に導入された．

電子スピン角運動量に伴う磁気モーメントについても（A.1.11）と同様な式が成り立つ．ただし，右辺の比例係数は（A.1.11）の約 2 倍で

$$\boldsymbol{\mu}_{\mathrm{e}} = \frac{g_{\mathrm{e}} e}{2m_{\mathrm{e}}} \boldsymbol{s} \qquad g_{\mathrm{e}} = -2.002319 \tag{A.1.14}$$

原子核もスピン角運動量をもつ．その演算子を $\hat{\boldsymbol{I}}$ とすると，$\hat{\boldsymbol{I}}^2$ の固有値は $I(I+1)\hbar^2$，$\hat{I}_z$ の固有値は $m_I\hbar\ (m_I = -I, -I+1, \cdots, I)$ である．I の値は核によって異なる．例えば，括弧内に I の値を記すと，^{1}H(1/2)（＝陽子），^{2}H(1)，^{3}He(1/2)，^{4}He(0)，^{12}C(0)，^{13}C(1/2)，^{14}N(1)，^{15}N(1/2)，^{16}O(0)，^{17}O(5/2)，^{19}F(1/2) となる．なお，中性子および光子のスピン角運動量の 2 乗の量子数は，それぞれ，1/2 と 1 である．核スピンに伴う磁気モーメントについても（A.1.14）と同様な式が成り立つ．

$$\boldsymbol{\mu}_{\mathrm{N}} = \frac{g_{\mathrm{N}} e}{2m_{\mathrm{P}}} \boldsymbol{I} \tag{A.1.15}$$

ただし，g_{N} は 1 のオーダーの量，m_{P} は陽子の質量である．$m_{\mathrm{P}} \approx 1800 m_{\mathrm{e}}$ であるから，核スピンの磁気モーメントは電子スピンのそれに比べて 3 桁小さい．

§ A.2　ガンマ関数

次式で表される関数をガンマ関数という．

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty e^{-t} t^{z-1}\, dt \tag{A.2.1}$$

ただし，z は一般に複素数で，z の実数成分 $\mathcal{R}(z) > 0$ である．いま，z を実数として，$z > 0$ とする．上式の右辺を部分積分すると

$$\Gamma(z) = \left[-e^{-t} t^{z-1}\right]_0^\infty + (z-1)\int_0^\infty e^{-t} t^{z-2}\, dt$$

$$\therefore\ \Gamma(z) = (z-1)\,\Gamma(z-1) \tag{A.2.2}$$

$z=1$ および 1/2 のときは，(A.2.1) から

$$\Gamma(1)=\int_0^\infty e^{-t}\,dt=-[e^{-t}]_0^\infty$$

$$\therefore\ \Gamma(1)=1 \tag{A.2.3}$$

$$\Gamma(1/2)=\int_0^\infty e^{-t}t^{-1/2}\,dt$$

上式で $t=x^2$ とおくと，$dt=2xdx$ であるから

$$\Gamma(1/2)=\int_0^\infty e^{-t}t^{-1/2}\,dt=2\int_0^\infty e^{-x^2}\,dx$$

ここで，公式

$$\int_{-\infty}^\infty e^{-ax^2}\,dx=\sqrt{\frac{\pi}{a}} \tag{A.2.4}$$

を用いると

$$\Gamma(1/2)=\sqrt{\pi} \tag{A.2.5}$$

が得られる．また，$n=0,1,2,\cdots$ とすると，(A.2.2), (A.2.3) から

$$\Gamma(n+1)=n! \tag{A.2.6}$$

次に，(A.2.2), (A.2.5) から

$$\Gamma\left(n+\frac{1}{2}\right)=\left(n-\frac{1}{2}\right)\left(n-\frac{3}{2}\right)\cdots\frac{3}{2}\cdot\frac{1}{2}\,\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)=\frac{(2n-1)(2n-3)\cdots5\cdot3\cdot1}{2^n}\sqrt{\pi}$$

$$=\frac{(2n)!}{2n(2n-2)\cdots4\cdot2\cdot2^n}\sqrt{\pi} \tag{A.2.7}$$

$$\therefore\ \Gamma\left(n+\frac{1}{2}\right)=\frac{(2n)!}{2^{2n}n!}\sqrt{\pi} \tag{A.2.8}$$

上の諸式を利用して次の積分を求めておこう．

$$I=\int_0^\infty x^n e^{-ax^2}\,dx \tag{A.2.9}$$

上式で $t=ax^2$ とすると，$x=(t/a)^{1/2}$, $dx=\{1/(2a)\}(t/a)^{-1/2}\,dt$ であるから

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax^2}\,dx=\frac{1}{2a^{(n+1)/2}}\int_0^\infty e^{-t}t^{(n-1)/2}\,dt$$

$$=\frac{1}{2a^{(n+1)/2}}\,\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) \tag{A.2.10}$$

上式で n を $2n$ とすると

$$\int_0^\infty x^{2n}e^{-ax^2}dx = \frac{1}{2a^{(2n+1)/2}}\Gamma\left(n+\frac{1}{2}\right)$$
$$= \frac{(2n-1)(2n-3)\cdots 3\cdot 1}{2^{n+1}}\sqrt{\frac{\pi}{a^{2n+1}}} \qquad \text{(A.2.11)}$$

(A.2.10) で n を $2n+1$ とすると

$$\int_0^\infty x^{2n+1}e^{-ax^2}dx = \frac{1}{2a^{n+1}}\Gamma(n+1) = \frac{n!}{2a^{n+1}} \qquad \text{(A.2.12)}$$

§A.3 n 次元の球の体積

半径 R の 3 次元の球の体積は $V_3(R) = (4/3)\pi R^3$，表面積は $S_3(R) = 4\pi R^2$ である．一般に n 次元の球の体積と表面積は，a_n を定数として

$$V_n(R) = a_n R^n \qquad S_n(R) = na_n R^{n-1} \qquad \text{(A.3.1)}$$

と書ける．ここで，n 次元の座標軸を $x_1, \cdots, x_n$ として，次の積分を計算すると

$$I = \int_{-\infty}^\infty\int_{-\infty}^\infty\cdots\int_{-\infty}^\infty \exp(-R^2)\,dx_1dx_2\cdots dx_n$$
$$= \int_{-\infty}^\infty\int_{-\infty}^\infty\cdots\int_{-\infty}^\infty \exp\{-({x_1}^2+{x_2}^2+\cdots+{x_n}^2)\}\,dx_1dx_2\cdots dx_n$$
$$= \left\{\int_{-\infty}^\infty \exp(-{x_1}^2)\,dx_1\right\}^n = \pi^{n/2} \qquad \text{(cf. (A.2.4))} \qquad \text{(A.3.2)}$$

n 次元の球の微小球殻は $S_n(R)\,dR$ であるから，この積分は次のようにしても計算できる．

$$I = \int_0^\infty \exp(-R^2)\,S_n(R)\,dR = na_n\int_0^\infty \exp(-R^2)\,R^{n-1}\,dR$$

ここで $R^2 = t$ とおくと，$R = t^{1/2}$, $2RdR = dt$ であるから $dR = dt/(2t^{1/2})$ となる．これを上式に入れると

$$I = \frac{na_n}{2}\int_0^\infty e^{-t}t^{n/2-1}\,dt = \frac{na_n}{2}\Gamma\left(\frac{n}{2}\right) \qquad \text{(cf. (A.2.1))} \qquad \text{(A.3.3)}$$

(A.3.2) と (A.3.3) から

$$a_n = \frac{2\pi^{n/2}}{n\Gamma(n/2)}$$

この結果を (A.3.1) に代入すると，n 次元の球の体積は

$$V_n(R) = \frac{2\pi^{n/2}}{n\Gamma(n/2)} R^n \qquad \text{(A.3.4)}$$

§A.4　スターリングの式

$N \gg 1$ のとき，次の近似式 (**スターリングの式** (Stirling's formula)) が成立する．

$$\ln N! \cong N(\ln N - 1) + \frac{1}{2}\ln(2\pi N) \qquad \text{(A.4.1)}$$

N が十分大きいときは上式の第 1 項だけでもよい (**表 A.1** 参照)．

$\ln N! \cong N(\ln N - 1)$ は次のようにして示される．**図 A.6** において，網掛けした柱の面積の和は $\sum_{n=2}^{N-1} \ln n$，網掛け部分に白地部分を加えた柱の面積の和は

表 A.1　スターリングの式による近似値

N	$\ln N!$	$N(\ln N - 1)$	$N(\ln N - 1) + (1/2)\ln(2\pi N)$
10	15.10441	13.02585	15.09608
100	363.73938	360.51702	363.73854
1000	5912.12818	5907.75528	5912.12810
10000	82108.92784	82103.40372	82108.92783

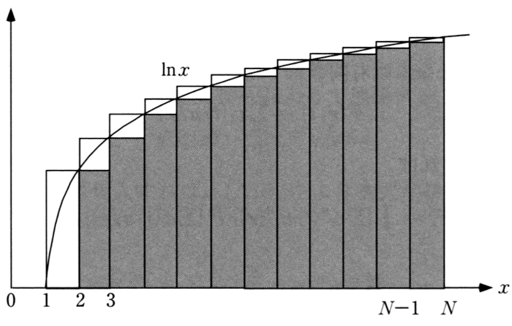


図 A.6　スターリングの式の説明図

$\sum_{n=2}^{N} \ln n$ であるから

$$\sum_{n=2}^{N-1} \ln n < \int_1^N \ln x \, dx < \sum_{n=2}^{N} \ln n$$

また，$\int_1^N \ln x \, dx = [x \ln x - x]_1^N = N \ln N - N + 1$ であるから

$$\ln (N-1)! < N \ln N - N + 1 < \ln N!$$

$$\ln N! - \ln N - 1 < N (\ln N - 1) < \ln N! - 1$$

上式で $N \gg 1$ のときは，$\ln N!$ に対して，$\ln N$ と 1 を無視することができるから

$$\ln N! \cong N (\ln N - 1) \qquad \text{(A.4.2)}$$

となる．また，このときの誤差は $\ln N$ の程度である．(A.4.1) の証明については，脚注 1) の文献を参照されたい．

§A.5　密度行列

§3.4 (p. 52) で述べたように，系が状態 $\Psi(\boldsymbol{r}, t)$ のときの物理量 $F(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})$ の期待値 (着目した系について，F の測定を何度も繰り返したとき得られる測定値の平均) は

$$\langle F \rangle = \int \Psi^*(\boldsymbol{r}, t) \, \widehat{F} \, \Psi(\boldsymbol{r}, t) \, d\boldsymbol{r} \qquad \text{(A.5.1)}$$

ただし，$\widehat{F} \equiv F(\boldsymbol{r}, (\hbar/i) \nabla)$ は F の演算子である ((3.4.9) 参照)．また，$\boldsymbol{r}$ と $\boldsymbol{p}$ は系の座標 $(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots)$ と運動量 $(\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2, \cdots)$ をまとめて示したものである．いま，$\Psi(\boldsymbol{r}, t)$ が基底となる固有関数系 $u_i(\boldsymbol{r})$ $(i = 1, 2, \cdots)$[2] の 1 次結合

$$\Psi(\boldsymbol{r}, t) = \sum_i c_i(t) \, u_i(\boldsymbol{r}) \qquad \text{(A.5.2)}$$

で表されるものとすれば

$$\langle F \rangle = \int \{\sum_i c_i^*(t) \, u_i^*(\boldsymbol{r})\} \, \widehat{F} \, \{\sum_j c_j(t) \, u_j(\boldsymbol{r})\} \, d\boldsymbol{r}$$

---

1) 寺沢寛一：自然科学者のための数学概論 (増訂版改版)，岩波書店 (1983)．

2) 量子力学の基本原理によると，この基底関数系は適当な物理量の固有関数系でよい．例えば，エネルギー固有関数系，F の固有関数系など，どのような固有関数系でもよい．

$$\therefore \ \langle F\rangle = \sum_{i,j} c_i^* c_j F_{ij} \tag{A.5.3}$$

ただし

$$F_{ij} = \int u_i^*(\boldsymbol{r})\,\widehat{F}\,u_j(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r} \tag{A.5.4}$$

(A.5.1) は系の一つの状態 (**純粋状態**) Ψ における F の測定値の平均 (量子力学的平均) である．実際のマクロな系には (たとえ孤立系としても) 外界との相互作用で多数の量子状態が含まれる．これらの量子状態を $\Psi^{(1)}, \Psi^{(2)}, \cdots, \Psi^{(M)}$ とする．このように，マクロな系は**混合状態**であるから，$\langle F\rangle$ について，もう一度平均 (統計力学的平均) をとらなければならない．その平均値を $\overline{\langle F\rangle}$ とする．いま，着目したマクロな系において，状態 $\Psi^{(1)}, \Psi^{(2)}, \cdots, \Psi^{(M)}$ が $n_1, n_2, \cdots, n_M$ 個ずつ含まれているものとすれば

$$\langle F\rangle^{(\alpha)} = \int \Psi^{(\alpha)*}(\boldsymbol{r})\,\widehat{F}\,\Psi^{(\alpha)}(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r} \tag{A.5.5}$$

として

$$\overline{\langle F\rangle} = \sum_{\alpha=1}^{M} w_\alpha \langle F\rangle^{(\alpha)} \tag{A.5.6}$$

ただし，w_α は $\Psi^{(\alpha)}$ が系に含まれている確率で，等確率の原理 (p.80) を用いると

$$w_\alpha = \frac{n_\alpha}{\sum_{\alpha=1}^{M} n_\alpha} \tag{A.5.7}$$

$$\sum_{\alpha=1}^{M} w_\alpha = 1 \tag{A.5.8}$$

次に，(A.5.2) と同様に $\Psi^{(\alpha)}$ を関数系 $\{u_i(\boldsymbol{r})\}$ で展開する．

$$\Psi^{(\alpha)}(\boldsymbol{r}) = \sum_i c_i^{(\alpha)} u_i(\boldsymbol{r}) \tag{A.5.9}$$

この式を (A.5.5) に代入すれば，(A.5.6) より次式が得られる ((A.5.3) 参照)．

$$\overline{\langle F\rangle} = \sum_{i,j} F_{ij} \Big(\sum_{\alpha=1}^{M} w_\alpha c_j^{(\alpha)} c_i^{(\alpha)*}\Big) \tag{A.5.10}$$

ここで

$$\rho_{ji} \equiv \sum_{\alpha=1}^{M} w_\alpha c_j{}^{(\alpha)} c_i{}^{(\alpha)*} \qquad \text{(A.5.11)}$$

とおき，ρ_{ji} を**密度行列** (density matrix) と呼ぶ．このとき (A.5.10) は

$$\overline{\langle F\rangle} = \sum_{i,j} F_{ij}\rho_{ji} \qquad \text{(A.5.12)}$$

密度行列については次式が成立する ([例題 A.1] 参照)．

$$\sum_i \rho_{ii} = 1 \qquad \text{(A.5.13)}$$

これらに対応する古典統計力学の式は (5.1.2) と (5.1.3)

$$\overline{F} = \int F(q,p)\,\rho(q,p)\,dqdp \qquad \text{(A.5.14)}$$

$$\int \rho(q,p)\,dqdp = 1 \qquad \text{(A.5.15)}$$

である．古典統計力学の分布関数 $\rho(q,p)$ が量子統計力学の密度行列 ρ_{ji} に対応していることがわかる．

なお，(A.5.12) を変形すると

$$\overline{\langle F\rangle} = \sum_i \Big(\sum_j F_{ij}\rho_{ji}\Big)$$

上式の (　) 内は二つの行列

$$\boldsymbol{F} = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots & \cdots \\ F_{21} & F_{12} & \cdots & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \\ \vdots & \vdots & & \ddots \end{pmatrix} \qquad \boldsymbol{\rho} = \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} & \cdots & \cdots \\ \rho_{21} & \rho_{12} & \cdots & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \\ \vdots & \vdots & & \ddots \end{pmatrix} \qquad \text{(A.5.16)}$$

の積 $\boldsymbol{F\rho}$ の対角成分 $(\boldsymbol{F\rho})_{ii}$ である[1]．よって

$$\overline{\langle F\rangle} = \sum_i (\boldsymbol{F\rho})_{ii}$$

$$\therefore\ \overline{\langle F\rangle} = \mathrm{tr}(\boldsymbol{F\rho}) \qquad \text{(A.5.17)}$$

ただし，$\mathrm{tr}(\boldsymbol{F\rho})$ は行列 $\boldsymbol{F\rho}$ の対角項の和を意味する記号で，行列の**跡**(せき) (trace) と呼ばれる．一般に跡の値は行列を表現する基底関数系 (今の場合，$\{u_j(\boldsymbol{r})\}$) によらないことが示される[2]．なお，(A.5.13) は上の記号を用いて，次のよ

1) 一般に行列 $\boldsymbol{A}$ と $\boldsymbol{B}$ の積 $\boldsymbol{AB}$ の ik 成分は $(AB)_{ik} = \sum_j A_{ij}B_{jk}$ である．

2) 巻末参考書 (4) 参照．

うに表される.

$$\mathrm{tr}(\boldsymbol{\rho}) = 1 \tag{A.5.18}$$

(A.5.12) または (A.5.17) が物理量 $F(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})$ の統計力学的平均の一般式である．対応する演算子 $\hat{F}$ の固有関数が未知の場合でも，適当な基底関数系（完全系）$\{u_j(\boldsymbol{r})\}$ を用いることによって，F の統計力学的平均が得られるのである．

ここで，密度行列を用いて第 6 章のカノニカル分布を取り扱ってみよう．(A.5.9) で展開に用いる基底関数を系のエネルギー固有関数 $\psi_1(\boldsymbol{r}), \psi_2(\boldsymbol{r}), \cdots$ とする（対応する固有値は $E_1, E_2, \cdots$）．カノニカル分布では，エネルギー固有値 $E_1, E_2, \cdots$ をもつ状態 $\Psi^{(1)}(\boldsymbol{r}) = \psi_1(\boldsymbol{r}), \Psi^{(2)}(\boldsymbol{r}) = \psi_2(\boldsymbol{r}), \cdots$ が

$$w_i = \frac{e^{-E_j/(k_\mathrm{B}T)}}{\sum_j e^{-E_j/(k_\mathrm{B}T)}} = \frac{e^{-E_j/(k_\mathrm{B}T)}}{Q} \tag{A.5.19}$$

の割合で混合している（(6.1.7) 参照）．この場合 (A.5.9) の展開係数は $c_i^{(\alpha)} = \delta_{i\alpha}$ である．これを (A.5.11) に代入すると

$$\rho_{ji} = \sum_\alpha w_\alpha \delta_{j\alpha} \delta_{i\alpha} = w_i \delta_{ji} \tag{A.5.20}$$

また，(A.5.20) を (A.5.12) に代入すると

$$\overline{\langle F \rangle} = \sum_{i,j} F_{ij} w_i \delta_{ji} = \sum_i F_{ii} w_i$$

(A.5.19) を用いて

$$\overline{\langle F \rangle} = \sum_i F_{ii} \frac{e^{-E_i/(k_\mathrm{B}T)}}{Q} \tag{A.5.21}$$

ただし (A.5.4) より

$$F_{ii} = \int \psi_i^*(\boldsymbol{r})\, \hat{F}\, \psi_i(\boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r} \tag{A.5.22}$$

$\hat{F} = \hat{H}$ のときは $H_{ii} = \int \psi_i^*(\boldsymbol{r}) \hat{H} \psi_i(\boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r} = \int \psi_i^*(\boldsymbol{r})\, E_i \psi_i(\boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r} = E_i$ であるから

$$\overline{E} = \overline{\langle H \rangle} = \frac{1}{Q} \sum_i E_i e^{-E_i/(k_\mathrm{B}T)} \tag{A.5.23}$$

これは (6.2.1) と一致する.

[**例題 A.1**]　本文の (A.5.13), $\sum_i \rho_{ii} = 1$ が成立することを示せ.

[**解**]　(A.5.11) より

$$\sum_i \rho_{ii} = \sum_i \left(\sum_{\alpha=1}^{M} w_\alpha c_i{}^{(\alpha)} c_i{}^{(\alpha)*}\right) = \sum_{\alpha=1}^{M} w_\alpha \left(\sum_i |c_i{}^{(\alpha)}|^2\right) \qquad \text{(A.5.24)}$$

$\Psi^{(\alpha)}(\boldsymbol{r})$ は規格化されているから, (A.5.9) より

$$1 = \int |\Psi^{(\alpha)}(\boldsymbol{r})|^2 d\boldsymbol{r} = \sum_{i,j} c_i{}^{(\alpha)*} c_j{}^{(\alpha)} \int u_i{}^*(\boldsymbol{r})\, u_j(\boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r} \qquad \text{(A.5.25)}$$

一般に基底関数 (固有関数) 系の関数の間には

$$\int u_i{}^*(\boldsymbol{r}) u_j(\boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r} = \delta_{ij}$$

の関係が成立する ((3.4.8) 参照). よって

$$1 = \sum_{i,j} c_i{}^{(\alpha)*} c_j{}^{(\alpha)} \delta_{ij} = \sum_i |c_i{}^{(\alpha)}|^2 \qquad \text{(A.5.26)}$$

この式を (A.5.24) に代入すると, (A.5.8) を用いて

$$\sum_i \rho_{ii} = \sum_{\alpha=1}^{M} w_\alpha = 1$$

§A.6　ミクロカノニカル分布における集団平均 (古典論)

§3.7 (p. 64) で述べたように, 古典力学では自由度 f (N 粒子系では $f = 3N$) の系の運動は $2f$ 次元の位相空間の 1 点 (代表点) ($q_1, q_2, \cdots, q_f,\ p_1, p_2, \cdots p_f$) で指定され, ハミルトンの正準運動方程式 (2.1.14)

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \qquad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \qquad \text{(A.6.1)}$$

にしたがう. 孤立系において, 全エネルギー $H(q_1, q_2, \cdots, q_f, p_1, p_2, \cdots, p_f) = E$ 一定の場合には, 代表点は $2f-1$ 次元の面 σ の上を動く (**図 A.7**). エルゴードの仮説によると, 長時間の経過において, この「位相軌道はエネルギー一定の面上のすべての点を通る」. この仮説はその後「位相軌道はエネルギー一定の面上のすべての点の任意の近傍を通る」

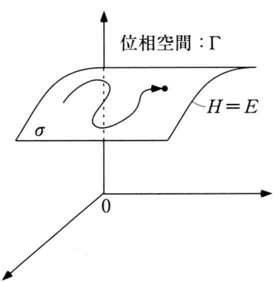


図 A.7　孤立系における代表点の動き

と改められた．これを**準エルゴードの仮説**（quasi-ergodic hypothesis）という．これらの仮説が成立するとすれば，長時間の経過で代表点が図の σ 面上の微小面積 $d\sigma$ に滞在する時間 dt は，位相空間における代表点の速度を $\boldsymbol{v}$ として

$$dt \propto \frac{d\sigma}{|\boldsymbol{v}|} \tag{A.6.2}$$

となる．ただし，$\boldsymbol{v}$ は次式で表される．

$$\begin{aligned}\boldsymbol{v} &= \left(\frac{dq_1}{dt}, \frac{dq_2}{dt}, \cdots, \frac{dq_f}{dt}, \frac{dp_1}{dt}, \frac{dp_2}{dt}, \cdots, \frac{dp_f}{dt}\right) \\ &= \left(\frac{\partial H}{\partial p_1}, \frac{\partial H}{\partial p_2}, \cdots, \frac{\partial H}{\partial p_f}, -\frac{\partial H}{\partial q_1}, -\frac{\partial H}{\partial q_2}, \cdots, -\frac{\partial H}{\partial q_f}\right) \qquad (\text{cf. (A.6.1)})\end{aligned}$$

よって

$$|\boldsymbol{v}| = |\mathrm{grad} H| \tag{A.6.3}$$

ただし $Z(x_1, x_2, \cdots, x_n)$ のとき，

$$\mathrm{grad} Z \equiv \left(\frac{\partial Z}{\partial q_1}, \frac{\partial Z}{\partial q_2}, \cdots, \frac{\partial Z}{\partial q_f}, \frac{\partial Z}{\partial p_1}, \frac{\partial Z}{\partial p_2}, \cdots, \frac{\partial Z}{\partial p_f}\right)$$

である[1)]．(A.6.2), (A.6.3) より

$$dt \propto \frac{d\sigma}{|\mathrm{grad} H|} \tag{A.6.4}$$

さて，物理量 $F(q, p)$ の長時間平均は (5.1.1)

$$\overline{F} = \lim_{\tau \to \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau F(q(t), p(t))\, dt \tag{A.6.5}$$

で表される．ただし，$(q_1, q_2, \cdots, q_f) = q$, $(p_1, p_2, \cdots, p_f) = p$ とした．(A.6.4), (A.6.5) より

$$\overline{F} = \frac{\displaystyle\int_{H=E} F(q, p) \frac{d\sigma}{|\mathrm{grad} H|}}{\displaystyle\int_{H=E} \frac{d\sigma}{|\mathrm{grad} H|}} \tag{A.6.6}$$

---

1) $\mathrm{grad} Z \equiv \nabla Z \equiv \left(\frac{\partial Z}{\partial x_1}, \frac{\partial Z}{\partial x_2}, \cdots, \frac{\partial Z}{\partial x_n}\right)$ は $\boldsymbol{x} = (x_1, x_2, \cdots, x_n)$ の変化に対する Z の変化の比，すなわち Z の勾配 (gradient) を意味する．1 次元では dZ/dx である．

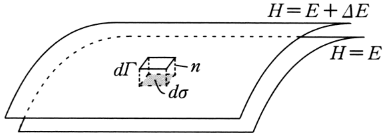


図 A.8　孤立系において代表点が動く位相空間の微小体積 $d\Gamma$.
エネルギーの揺らぎを ΔE とする.

ところで，実際の孤立系のエネルギーは，外界との相互作用によって，$E \sim E+\Delta E$ の範囲で揺らいでいる．したがって，代表点は**図 A.8** の $H=E$ と $H=E+\Delta E$ の 2 枚の面の間を動くことになる．2 枚の面の間の空間の微小体積を $d\Gamma$ とすれば $d\Gamma = n d\sigma$ となる．ただし，n は $H=E$ の面に立てた垂線と 2 枚の面の交点による線分の長さである．$\Delta E = |\mathrm{grad}\,H| n$ であるから

$$d\Gamma = \frac{d\sigma}{|\mathrm{grad}\,H|}\Delta E \tag{A.6.7}$$

と書ける．ΔE は一定であるから，$d\Gamma = dq_1 dq_2 \cdots dq_f dp_1 dp_2 \cdots dp_f = dq dp$ として，(A.6.6), (A.6.7) から

$$\overline{F} = \int_{E \leq H \leq E+\Delta E} F(q, p)\, dq dp \Big/ \int_{E \leq H \leq E+\Delta E} dq dp \tag{A.6.8}$$

これは p. 93 の (5.1.5) の集団平均である．そこでも述べたように，上式は長時間平均を求める際に $E \sim E+\Delta E$ の範囲の位相空間内の各点における滞在確率を等しくしたことに相当する．

以上によって，(準) エルゴードの仮説を認めれば，ミクロカノニカル分布における等確率の原理が導かれる．ただし，上の議論は直観的な方法によるもので，この問題に関しては一般的な方法による証明が与えられていないことを付け加えておく．

§ A.7　ラグランジュの未定係数法

$f(x_1, x_2, \cdots, x_n)$ の極値を

$$g(x_1, x_2, \cdots, x_n) = 0 \tag{A.7.1}$$

の条件（束縛条件）下で求めることを考える．極値においては x_i の微小変化 $\delta x_i\,(i=1,2,\cdots,n)$ に対する f の変化 δf は 0 である．すなわち

$$\delta f=\sum_{i=1}^{n}\frac{\partial f}{\partial x_i}\delta x_i=0 \tag{A.7.2}$$

δx_i がすべて独立なら，上式から通常の極値の条件

$$\frac{\partial f}{\partial x_i}=0 \qquad i=1,2,\cdots,n \tag{A.7.3}$$

が得られる．しかし，(A.7.1) から

$$\delta g=\sum_{i=1}^{n}\frac{\partial g}{\partial x_i}\delta x_i=0 \tag{A.7.4}$$

が成り立つので，δx_i はすべて独立ではない．

ところで，λ を任意の定数として (A.7.2), (A.7.4) から，極値では

$$\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}-\lambda\frac{\partial g}{\partial x_i}\right)\delta x_i=0 \tag{A.7.5}$$

が成立しなければならない．(A.7.4) を δx_i のうちの一つ，例えば，δx_n について解いて，δx_n を $\delta x_1, \delta x_2, \cdots, \delta x_{n-1}$ で表すとすれば，それらは独立であるから，(A.7.5) が成り立つためには

$$\frac{\partial f}{\partial x_i}-\lambda\frac{\partial g}{\partial x_i}=0 \qquad i=1,2,\cdots,n-1 \tag{A.7.6}$$

でなければならない．一方，δx_n の係数については

$$\frac{\partial f}{\partial x_n}-\lambda\frac{\partial g}{\partial x_n}=0 \tag{A.7.7}$$

を満たすような λ を選べばよい．(A.7.6), (A.7.7) をまとめると

$$\frac{\partial f}{\partial x_i}-\lambda\frac{\partial g}{\partial x_i}=0 \qquad i=1,2,\cdots,n \tag{A.7.8}$$

を満足するような λ を決めれば極値の条件が満たされることがわかる．いま

$$F(x_1,x_2,\cdots,x_n)=f(x_1,x_2,\cdots,x_n)-\lambda g(x_1,x_2,\cdots,x_n)$$

とすると

$$\delta F=\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}-\lambda\frac{\partial g}{\partial x_i}\right)\delta x_i=0 \qquad i=1,2,\cdots,n \tag{A.7.9}$$

であるから，(A.7.8) は F の極値を $x_1, x_2, \cdots, x_n$ が独立に変化するとして定めることに相当する．上では束縛条件が一つの場合を述べたが，一般に $f(x_1, x_2, \cdots, x_n)$ の極値を，$g_j(x_1, x_2, \cdots, x_n) = 0$ ($j = 1, 2, \cdots, m$；$m < n$) の条件の下に求めるには，未定係数を λ_j として

$$F(x_1, x_2, \cdots, x_n) = f(x_1, x_2, \cdots, x_n) - \sum_{j=1}^{m} \lambda_j g_j(x_1, x_2, \cdots, x_n) \qquad \text{(A.7.10)}$$

の極値を $x_1, x_2, \cdots, x_n$ が独立に変化するとして定めればよい．

§A.8 多原子分子の回転の分配関数

非直線状多原子分子の古典論による分配関数 (7.3.17) を求めるのが本節の目的であるが，まず剛体の回転運動の一般論を述べる．

(a) 剛体の回転運動のエネルギー

固定点 O のまわりの剛体の回転運動を考える (**図 A.9**)．回転軸の方向余弦を(λ, μ, ν) とする (回転軸の向きは回転に伴って，右ねじが進む向きにとる)．軸のまわりの回転角を ϕ とすれば，角速度 $\omega = d\phi/dt$ である．回転軸の方向に大きさ ω のベクトルをとってそれを角速度ベクトルと呼ぶ．剛体内の 1 点をP_i として，P_i から回転軸に垂線 $\mathrm{P}_i\mathrm{Q}_i$ を下ろす．P_i は Q_i を中心とする円運動をしているから，図 A.9 から P_i の速さは

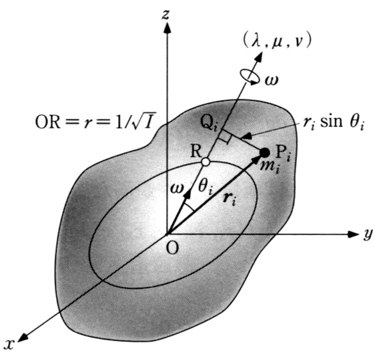


図 A.9 固定点 O のまわりの剛体の回転

$$v_i = \overline{\mathrm{P}_i\mathrm{Q}_i}\omega = \omega r_i \sin\theta_i \tag{A.8.1}$$

上式を速度ベクトルで表すと次のよう書ける．

$$\boldsymbol{v}_i = \boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{r}_i \tag{A.8.2}$$

点 P_i に質量 m_i があれば，回転の運動エネルギーは $(1/2)m_i v_i^2$，剛体全体の運動エネルギーは

$$K = \frac{1}{2}\sum_i m_i v_i^2 = \frac{1}{2}\omega^2 \sum_i m_i r_i^2 \sin^2\theta_i$$

$$\therefore\ K = \frac{1}{2} I\omega^2 \tag{A.8.3}$$

ただし

$$I = \sum_i m_i r_i^2 \sin^2\theta_i \tag{A.8.4}$$

は回転軸 (λ, μ, ν) のまわりの慣性モーメントである．なお，p. 163 脚注 1) 参照．

次に I を変形する．

$$I = \sum_i m_i r_i^2 \sin^2\theta_i = \sum_i m_i r_i^2 (1 - \cos^2\theta_i) \tag{A.8.5}$$

$$\cos\theta_i = \lambda\frac{x_i}{r_i} + \mu\frac{y_i}{r_i} + \nu\frac{z_i}{r_i} \qquad \lambda^2 + \mu^2 + \nu^2 = 1$$

であるから

$$\begin{aligned} r_i^2(1 - \cos^2\theta_i) &= r_i^2 - (\lambda x_i + \mu y_i + \nu z_i)^2 \\ &= (x_i^2 + y_i^2 + z_i^2)(\lambda^2 + \mu^2 + \nu^2) - (\lambda x_i + \mu y_i + \nu z_i)^2 \\ &= (y_i^2 + z_i^2)\lambda^2 + (z_i^2 + x_i^2)\mu^2 + (x_i^2 + y_i^2)\nu^2 - 2\mu\nu y_i z_i \\ &\quad - 2\nu\lambda z_i x_i - 2\lambda\mu x_i y_i \end{aligned}$$

上式を (A.8.5) に代入すると

$$I = I_x\lambda^2 + I_y\mu^2 + I_z\nu^2 - 2I_{yz}\mu\nu - 2I_{zx}\nu\lambda - 2I_{xy}\lambda\mu \tag{A.8.6}$$

ただし

$$\begin{aligned} &I_x = \sum_i m_i(y_i^2 + z_i^2) \qquad I_y = \sum_i m_i(z_i^2 + x_i^2) \qquad I_z = \sum_i m_i(x_i^2 + y_i^2) \\ &I_{yz} = \sum_i m_i y_i z_i \qquad I_{zx} = \sum_i m_i z_i x_i \qquad I_{xy} = \sum_i m_i x_i y_i \end{aligned} \tag{A.8.7}$$

I_x, I_y, I_z を**慣性モーメント** (moment of inertia)，I_{yz}, I_{zx}, I_{xy} を**慣性乗積** (product of inertia) という．上式から，x 軸 ($\lambda=1,\ \mu=\nu=0$) のまわりの慣性モーメントは I_x である．また，y, z 軸のまわりの慣性モーメントは I_y と I_z である．

次に図 A.9 から，$\boldsymbol{\omega}$ の成分は

$$\omega_x = \omega\lambda \qquad \omega_y = \omega\mu \qquad \omega_z = \omega\nu \tag{A.8.8}$$

である．この式と (A.8.3), (A.8.6) より

$$K = \frac{1}{2}\left(I_x{\omega_x}^2 + I_y{\omega_y}^2 + I_z{\omega_z}^2 - 2I_{yz}\omega_y\omega_z - 2I_{zx}\omega_z\omega_x - 2I_{xy}\omega_x\omega_y\right) \tag{A.8.9}$$

いま，原点 O から (λ, μ, ν) 方向の距離 $r = 1/\sqrt{I}$ のところに点 R をとる (図 A.9)．R の座標を (x, y, z) とすれば，$x = r\lambda,\ y = r\mu,\ z = r\nu$ であるから，(A.8.6) から次式が得られる．

$$I_x x^2 + I_y y^2 + I_z z^2 - 2I_{yz}yz - 2I_{zx}zx - 2I_{xy}xy = 1 \tag{A.8.10}$$

これは楕円体面の方程式である．すなわち，R の軌跡は楕円体面を形成する．この楕円体を**慣性楕円体** (ellipsoid of inertia) という．この楕円体の半径を r とすると，$I = 1/r^2$ であるから，慣性楕円体では，任意の半径の 2 乗の逆数がその半径方向の直線のまわりの慣性モーメントに等しい．

ところで，2 次曲面の一般論によると，新しい座標系を選んで，x, y, z についての 2 次式 (A.8.10) を

$$Ax^2 + By^2 + Cz^2 = 1 \tag{A.8.11}$$

の形にすることができる[1)]．すなわち，新しい座標系では

$$I_x = A \qquad I_y = B \qquad I_z = C \qquad I_{yz} = I_{zx} = I_{xy} = 0 \tag{A.8.12}$$

となる．このような座標系の軸が主軸である．主軸 x, y, z に対して (λ, μ, ν) の方向余弦をもつ直線のまわりの慣性モーメントは (A.8.6), (A.8.12) より

$$I = A\lambda^2 + B\mu^2 + C\nu^2 \tag{A.8.13}$$

1) 例えば，矢野健太郎：代数学と幾何学，裳華房 (1958)．

である．また，回転の運動エネルギーは (A.8.9), (A.8.12) より

$$K = \frac{1}{2}(A{\omega_x}^2 + B{\omega_y}^2 + C{\omega_z}^2) \qquad \text{(A.8.14)}$$

なお，主軸のまわりの慣性モーメント A, B, C を**主慣性モーメント** (principal moment of inertia) という．主軸は慣性乗積が 0 になるような軸であるから，対称性のある剛体では重心を通る対称な方向の直線が主軸となる ((図 7.8) 参照)．

(b) オイラー角による表現

1 点を固定した剛体の位置を指定するためにオイラー (Euler) が考えた方法を述べる．**図 A.10** において，x, y, z は空間に固定した軸である．これらの軸に対し，剛体に固定した軸 ξ, η, ζ を次のように定める．まず，ζ 軸の方向と向きは z 軸となす角 θ と $z\zeta$ 平面の方位角 φ で決まる．次に，ξ 軸は $\zeta\xi$ 面が $z\zeta$ 面に対し回転した角度 (図の $x'\mathrm{O}\xi$ の角度) ϕ で決まる．最後に η 軸は ξ, ζ 軸に垂直に，ξ, η, ζ 軸が右手系を成すようにとる．このようにして決めた角度 θ, φ, ϕ をオイラー角という．

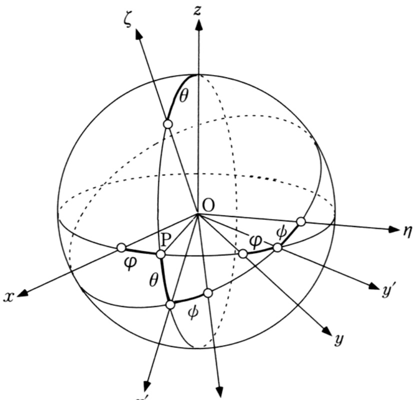


図 A.10　オイラー角 (θ, φ, ϕ)．図で，x' 軸は $z\zeta$ 面内にあり，ζ 軸と垂直である．y' 軸は x' 軸に垂直で，したがって z 軸とも垂直である．よって，y' 軸は xy 面内にある．

次に剛体の角速度ベクトル $\boldsymbol{\omega}$ の ξ, η, ζ 成分をオイラー角を用いて表すことを考える．$\dot{\varphi} \neq 0,\ \dot{\theta} = \dot{\psi} = 0$ の場合，$\boldsymbol{\omega}$ は z 方向に $\dot{\varphi}$ の大きさをもつから，ξ, η, ζ 成分は $(-\dot{\varphi}\sin\theta\cos\psi, \dot{\varphi}\sin\theta\sin\psi, \dot{\varphi}\cos\theta)$ である[1)]．$\dot{\theta} \neq 0,\ \dot{\varphi} = \dot{\psi} = 0$ では，$\boldsymbol{\omega}$ は図の y' 方向に $\dot{\theta}$ の大きさをもつので，ξ, η, ζ 成分 $(\dot{\theta}\sin\psi, \dot{\theta}\cos\psi, 0)$ である．また，$\dot{\psi} \neq 0,\ \dot{\theta} = \dot{\varphi} = 0$ の場合，$\boldsymbol{\omega}$ は ζ 方向に $\dot{\psi}$ の大きさをもつから，ξ, η, ζ 成分は $(0, 0, \dot{\psi})$ である．一般には，$\dot{\theta}, \dot{\varphi}, \dot{\psi}$ のどれも 0 ではないから，これらの角速度を合成して $\boldsymbol{\omega}$ の ξ, η, ζ 成分はそれぞれ

$$\left.\begin{aligned} \omega_1 &= \dot{\theta}\sin\psi - \dot{\varphi}\sin\theta\cos\psi \\ \omega_2 &= \dot{\theta}\cos\psi + \dot{\varphi}\sin\theta\sin\psi \\ \omega_3 &= \dot{\varphi}\cos\theta + \dot{\psi} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(A.8.15)}$$

慣性の主軸を ξ, η, ζ 方向にとれば (A.8.14) より

$$K = \frac{1}{2}(A\omega_1{}^2 + B\omega_2{}^2 + C\omega_3{}^2) \qquad \text{(A.8.16)}$$

θ, φ, ψ に対応する一般化運動量は (2.1.15) と上式より

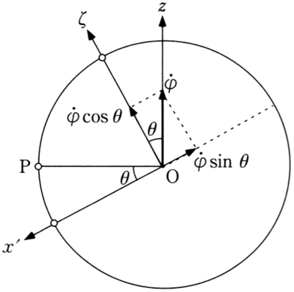
$$p_\theta = \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} = \frac{\partial K}{\partial \dot{\theta}} = A\omega_1 \frac{\partial \omega_1}{\partial \dot{\theta}} + B\omega_2 \frac{\partial \omega_2}{\partial \dot{\theta}} + C\omega_3 \frac{\partial \omega_3}{\partial \dot{\theta}}$$

上式に，(A.8.15) を用いて

$$p_\theta = A\omega_1 \sin\psi + B\omega_2 \cos\psi \qquad \text{(A.8.17)}$$

同様に

1) 右図から ζ 方向の成分は $\dot{\varphi}\cos\theta$, $\mathrm{O}x'$ 方向の成分は $-\dot{\varphi}\sin\theta$ である．後者を ξ および η 方向に分けると $-\dot{\varphi}\sin\theta\cos\psi$, $\dot{\varphi}\sin\theta\sin\psi$ となる．



角速度ベクトルの成分

$$p_\varphi = -A\omega_1 \sin\theta\cos\psi + B\omega_2 \sin\theta\sin\psi + C\omega_3\cos\theta \qquad \text{(A.8.18)}$$

$$p_\psi = C\omega_3 \qquad \text{(A.8.19)}$$

(A.8.19), (A.8.18) より

$$\omega_3 = p_\psi / C \qquad \text{(A.8.20)}$$

$$p_\varphi - p_\psi\cos\theta = -A\omega_1\sin\theta\cos\psi + B\omega_2\sin\theta\sin\psi \qquad \text{(A.8.21)}$$

(A.8.17), (A.8.21) を ω_1, ω_2 について解いて

$$\omega_1 = \frac{1}{A}\left\{p_\theta\sin\psi - \frac{\cos\psi}{\sin\theta}(p_\varphi - p_\psi\cos\theta)\right\} \qquad \text{(A.8.22)}$$

$$\omega_2 = \frac{1}{B}\left\{p_\theta\cos\psi + \frac{\sin\psi}{\sin\theta}(p_\varphi - p_\psi\cos\theta)\right\} \qquad \text{(A.8.23)}$$

(A.8.22), (A.8.23), (A.8.20) を (A.8.16) に代入して

$$K = \frac{1}{2A}\left\{p_\theta\sin\psi - \frac{\cos\psi}{\sin\theta}(p_\varphi - p_\psi\cos\theta)\right\}^2 + \frac{1}{2B}\left\{p_\theta\cos\psi + \frac{\sin\psi}{\sin\theta}(p_\varphi - p_\psi\cos\theta)\right\}^2 + \frac{1}{2C}{p_\psi}^2 \qquad \text{(A.8.24)}$$

(c) 分配関数の計算

古典的な回転の分子分配関数は (A.8.24) から

$$q_{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma h^3}\int \exp\{-h(\theta, \varphi, \psi, p_\theta, p_\varphi, p_\psi)/(k_B T)\}\, d\theta d\varphi d\psi dp_\theta dp_\varphi dp_\psi \qquad \text{(A.8.25)}$$

ただし

$$h(\theta, \varphi, \psi, p_\theta, p_\varphi, p_\psi) = \frac{1}{2A}\left\{p_\theta\sin\psi - \frac{\cos\psi}{\sin\theta}(p_\varphi - p_\psi\cos\theta)\right\}^2 + \frac{1}{2B}\left\{p_\theta\cos\psi + \frac{\sin\psi}{\sin\theta}(p_\varphi - p_\psi\cos\theta)\right\}^2 + \frac{1}{2C}{p_\psi}^2 \qquad \text{(A.8.26)}$$

ここで

$$\left.\begin{aligned} u &= p_\theta\sin\psi - \frac{\cos\psi}{\sin\theta}(p_\varphi - p_\psi\cos\theta) \\ v &= p_\theta\cos\psi + \frac{\sin\psi}{\sin\theta}(p_\varphi - p_\psi\cos\theta) \\ w &= p_\psi \end{aligned}\right\} \qquad \text{(A.8.27)}$$

とおいて，(A.8.25) の積分変数を $p_\theta, p_\varphi, p_\phi$ から u, v, w に変換する．積分領域は $-\infty < p_\theta, p_\varphi, p_\phi < \infty$ から $-\infty < u, v, w < \infty$ に移る．このとき

$$dudvdw = \frac{\partial(u, v, w)}{\partial(p_\theta, p_\varphi, p_\phi)} dp_\theta dp_\varphi dp_\phi \tag{A.8.28}$$

の関係がある．ただし右辺の係数はヤコビアン (Jacobian) と呼ばれる行列式で

$$J \equiv \frac{\partial(u, v, w)}{\partial(p_\theta, p_\varphi, p_\phi)} \equiv \begin{vmatrix} \dfrac{\partial u}{\partial p_\theta} & \dfrac{\partial u}{\partial p_\varphi} & \dfrac{\partial u}{\partial p_\phi} \\ \dfrac{\partial v}{\partial p_\theta} & \dfrac{\partial v}{\partial p_\varphi} & \dfrac{\partial v}{\partial p_\phi} \\ \dfrac{\partial w}{\partial p_\theta} & \dfrac{\partial w}{\partial p_\varphi} & \dfrac{\partial w}{\partial p_\phi} \end{vmatrix} \tag{A.8.29}$$

で定義される[1)]．(A.8.27) から

$$J = \begin{vmatrix} \sin\phi & -\dfrac{\cos\phi}{\sin\theta} & \dfrac{\cos\phi\cos\theta}{\sin\theta} \\ \cos\phi & \dfrac{\sin\phi}{\sin\theta} & -\dfrac{\sin\phi\cos\theta}{\sin\theta} \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sin\phi & -\dfrac{\cos\phi}{\sin\theta} \\ \cos\phi & \dfrac{\sin\phi}{\sin\theta} \end{vmatrix} = \frac{1}{\sin\theta} \tag{A.8.30}$$

(A.8.25)～(A.8.28), (A.8.30) より，$-\infty < u, v, w < \infty$, $0 < \theta < \pi$, $0 < \varphi, \phi < 2\pi$ に注意して

$$q_{\mathrm{rot}} = \frac{1}{\sigma h^3}\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\left(\frac{1}{2A}u^2 + \frac{1}{2B}v^2 + \frac{1}{2C}w^2\right)\Big/(k_{\mathrm{B}}T)\right\} dudvdw$$
$$\times \int_0^\pi \sin\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{2\pi} d\phi$$

公式 (A.2.4) を用いて

$$\begin{aligned} q_{\mathrm{rot}} &= \frac{1}{\sigma h^3}(2\pi A k_{\mathrm{B}}T)^{1/2}(2\pi B k_{\mathrm{B}}T)^{1/2}(2\pi C k_{\mathrm{B}}T)^{1/2}\, 2\cdot 2\pi\cdot 2\pi \\ &= \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma}\left(\frac{2k_{\mathrm{B}}T}{\hbar^2}\right)^{3/2}(ABC)^{1/2} \end{aligned} \tag{A.8.31}$$

これが (7.3.17) 式である．

---

1) 例えば，p. 300 脚注 1) の文献参照．1 変数の変換 $x \to u$ のときは $J = |du/dx|$ となり，(A.8.26) は見慣れた式 $du = (du/dx)dx$ を与える．

§A.9　ビリアル定理

N 個の分子からなるマクロな系において，時刻 t における分子 i の位置を $\boldsymbol{r}_i(t)$，分子 i にはたらく力を $\boldsymbol{F}_i(t)$ とする．このとき

$$\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{r}_i(t)\cdot\boldsymbol{F}_i(t)$$

を**ビリアル** (virial) という．ビリアルの長時間平均は

$$\overline{\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{r}_i(t)\cdot\boldsymbol{F}_i(t)} = \lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_0^\tau\left(\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{r}_i(t)\cdot\boldsymbol{F}_i(t)\right)dt$$
$$= \lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_0^\tau\left(\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{r}_i(t)\cdot m_i\ddot{\boldsymbol{r}}_i(t)\right)dt$$

$d(\boldsymbol{r}_i\cdot\dot{\boldsymbol{r}}_i)/dt = \dot{\boldsymbol{r}}_i{}^2+\boldsymbol{r}_i\cdot\ddot{\boldsymbol{r}}_i$ であるから

$$\frac{1}{2}\overline{\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{r}_i(t)\cdot\boldsymbol{F}_i(t)}$$
$$= -\lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_0^\tau\left(\sum_{i=1}^{N}\frac{m_i\dot{\boldsymbol{r}}_i(t)^2}{2}\right)dt + \lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_0^\tau\frac{d}{dt}\left(\sum_{i=1}^{N}\frac{m_i\boldsymbol{r}_i(t)\cdot\dot{\boldsymbol{r}}_i(t)}{2}\right)dt \tag{A.9.1}$$

右辺の第 1 項は運動エネルギー K の長時間平均の符号を変えた $-\overline{K}$，第 2 項は次に述べる理由で消えるから

$$\overline{K} = -\frac{1}{2}\overline{\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{r}_i(t)\cdot\boldsymbol{F}_i(t)} \tag{A.9.2}$$

すなわち運動エネルギーの長時間平均はビリアルの長時間平均の $-1/2$ 倍となる．これを**ビリアル定理**という．(A.9.1) の第 2 項が 0 になる理由は次の通りである．一般に t の有界な関数を $f(t)$ として $df(t)/dt$ の長時間平均は 0 である．何故ならば

$$\lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_0^\tau\frac{df(t)}{dt}dt = \lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\{f(\tau)-f(0)\} = 0$$

となるからである．ところで，N 個の粒子は着目した系の中にあるので，$\boldsymbol{r}_i(t)$ は有界，またエネルギーは有限であるから $\dot{\boldsymbol{r}}_i(t)$ も有界である．よって (A.9.1) 第 2 項の (　) 内は有界となり，第 2 項は消える．

粒子にはたらく力 $\boldsymbol{F}_i(t)$ は外力がなければ，分子間にはたらく力 $\boldsymbol{F}_{\mathrm{int}\,i}(t)$ と，系が入っている容器の壁から受ける力 $\boldsymbol{F}_{\mathrm{wall}\,i}(t)$ の和である．

$$\boldsymbol{F}_i(t) = \boldsymbol{F}_{\mathrm{int}\,i}(t) + \boldsymbol{F}_{\mathrm{wall}\,i}(t) \qquad (\mathrm{A}.9.3)$$

長時間平均では N 個の分子は壁に衝突して圧力 P を及ぼす．逆に，N 個の分子は長時間平均で壁の微小面積から $-P\boldsymbol{n}d\sigma$ の力を受ける．ただし，$\boldsymbol{n}$ は壁の表面に立てた法線の外向き方向の単位ベクトルである (**図 A.11**)．よって壁の表面全部 (S) を考慮して

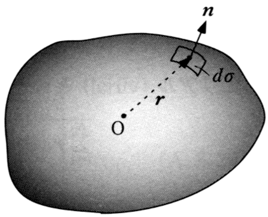


図 A.11　容器の面積素片 $d\sigma$ と壁の法線ベクトル $\boldsymbol{n}$

$$\overline{\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{r}_i(t)\cdot\boldsymbol{F}_{\mathrm{wall}\,i}(t)} = -\int_{\mathrm{S}} \boldsymbol{r}\cdot P\boldsymbol{n}d\sigma$$

ガウスの定理[1] を用いると右辺の表面積分は壁の内部 (V) の体積積分になる．すなわち

$$\int_{\mathrm{S}} \boldsymbol{r}\cdot P\boldsymbol{n}d\sigma = P\int_{\mathrm{V}} \mathrm{div}(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r} = 3PV$$

ただし，$\mathrm{div}(\boldsymbol{r}) = \partial x/\partial x + \partial y/\partial y + \partial z/\partial z = 3$ を用いた．上の二つの式から

$$\overline{\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{r}_i(t)\cdot\boldsymbol{F}_{\mathrm{wall}\,i}(t)} = -3PV \qquad (\mathrm{A}.9.4)$$

(A.9.2) ～ (A.9.4) から

$$\overline{K} = -\frac{1}{2}\overline{\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{r}_i(t)\cdot\boldsymbol{F}_{\mathrm{int}\,i}(t)} + \frac{3}{2}PV \qquad (\mathrm{A}.9.5)$$

この式をビリアル定理と呼ぶ場合もある．

---

1) 閉曲面 S に囲まれた領域を V とすると，ベクトル $\boldsymbol{A}$ に対して $\int_{\mathrm{S}} \boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{n}\,d\sigma = \int_{\mathrm{V}} \mathrm{div}\,\boldsymbol{A}\,d\boldsymbol{r}$ が成り立つ．ただし，$\mathrm{div}\boldsymbol{A} \equiv \partial \boldsymbol{A}/\partial x + \partial \boldsymbol{A}/\partial y + \partial \boldsymbol{A}/\partial z$ である．

参　考　書

(1) 長岡洋介：統計力学，岩波書店 (1994).

(2) 阿部龍蔵：熱統計力学，裳華房 (1995).

(3) 芦田正巳：統計力学を学ぶ人のために，オーム社 (2006).

(1) ～ (3) は初学者向け.

(4) 原島　鮮：熱力学・統計力学 (改訂版)，培風館 (1978).

(5) 田崎晴明：統計力学 I，II，培風館 (2008).

(6) 市村　浩：統計力学 (改訂版)，裳華房 (1992).

(7) W. Greiner, L. Neise, H. Stöcker，伊藤伸泰，青木圭子 訳：熱力学・統計力学，シュプリンガー・フェアラーク東京 (1999).

(4) ～ (7) はやや程度が高い.

(8) 鈴木増雄：統計力学，岩波書店 (2000).

(9) L. D. Landau, E. M. Lifshitz，小林秋男，小川岩雄，富永五郎，浜田達二，横田伊佐秋 訳：統計物理学 上，下 (第 3 版)，岩波書店 (1998/2000).

(8)，(9) は程度が高い.

(10) J. E. Mayer, M. G. Mayer：Statistical Mechanics, 2nd ed., Wiley (1977).

(11) D. A. McQuarrie：Statistical Mechanics, University Science Books (2000).

(10) はクラスター展開 (第 9 章) の創始者の本，(11) は熱力学のデータを詳しく扱う.

(12) J. H. Knox，中川一朗，新妻成哉，菊地公一，村田重夫，小西史郎 訳：分子統計熱力学入門，東京化学同人 (1974).

(13) B. Widom，甲賀研一郎 訳：化学系の統計力学入門，化学同人 (2005).

(12)，(13) は化学系の統計力学の本. (12) は初学者に好適.

(14) R. H. Fowler, E. A. Guggenheim：Statistical Thermodynamics, Cambridge Univ. Press (1949).

(15) T. L. Hill：An Introduction to Statistical Thermodynamics, McGraw-Hill (1960).

(14)，(15) は統計熱力学の本. (14) はやや古いがデータが豊富.

(16) 久保亮五 編：大学演習 熱学・統計力学 (修訂版)，裳華房 (1998).

(17) 広池和夫，田中　実：演習 熱力学・統計力学 (新訂版)，サイエンス社 (2000).

(16)，(17)は演習書．(16) は参考書としても優れている．

(18) 原田義也：化学熱力学 (修訂版)，裳華房 (2002)．

(4)とともに熱力学 (第 1 章) の参考書．

(19) 原島　鮮：力学 I，II，裳華房 (1973)．

(20) 阿部龍蔵：力学・解析力学，岩波書店 (1994)．

(19)，(20)は古典力学 (第 2 章) の参考書．

(21) 原島　鮮：初等量子力学，改訂版，裳華房 (1986)．

(22) 小出昭一郎：量子力学 I，II，裳華房 (1990)．

(23) 原田義也：量子化学 上，下，裳華房 (2007)．

(21) ～ (23) は量子論 (第 3 章) の参考書．

(24) 戸田盛和，松田博嗣，樋渡保秋，和達三樹：液体の構造と性質，岩波書店 (1976)．

(25) J. P. Hansen, I. R. McDonald：Theory of Simple Liquids, 3rd ed., Academic Press (2006)．

(24)，(25) は液体論 (第 12 章) の参考書．

(26) 岡崎　進：コンピュータシミュレーションの基礎，化学同人 (2000)．

(27) 長岡正隆 編著：すぐできる分子シミュレーションビギナーズマニュアル，講談社 (2008)．

(28) 日本化学会編著：実験化学講座 12　計算化学 (第 5 版)，丸善 (2004)．

(29) M. P. Allen, D. J. Tildesley：Computer Simulation of Liquids, Oxford Univ. Press (1987)．

(26) ～ (29)はコンピューターシミュレーション (第 12 章) の参考書．

問 題 解 答

第 1 章

1.1 (a) $w_{\rm I}=-\int_{V_1}^{V_2}PdV=-\int_{V_1}^{V_2}\frac{nRT_2}{V}dV=-nRT_2\ln\frac{V_2}{V_1}$. ジュールの法則によって $\varDelta U_{\rm I}=q_{\rm I}+w_{\rm I}=0$ であるから，$q_{\rm I}=-w_{\rm I}=nRT_2\ln\frac{V_2}{V_1}$.

$q_{\rm II}=C_V(T_1-T_2)$，体積変化がないから $w_{\rm II}=0$. $q_{\rm III}=C_P(T_2-T_1)$，$w_{\rm III}=-\int_{\rm III}PdV=-P_2(V_2-V_1)$.

(b) $\varDelta U_{\rm II}+\varDelta U_{\rm III}=\varDelta U_{\rm I}=0$ であるから，$q_{\rm II}+w_{\rm II}+q_{\rm III}+w_{\rm III}=0$. (a) の結果より $C_V(T_1-T_2)+0+C_P(T_2-T_1)-P_2(V_2-V_1)=0$. $P_2V_1=nRT_1$，$P_2V_2=nRT_2$ より $P_2(V_2-V_1)=nR(T_2-T_1)$. よって $(C_P-C_V)(T_2-T_1)=nR(T_2-T_1)$，$\therefore\ C_P-C_V=nR$.

なお，(1.3.15) の右辺において，$(\partial V/\partial T)_P=nR/P$，ジュールの法則から $(\partial U/\partial V)_T=0$ であるから，(1) が成立する.

1.2 断熱変化であるから第 1 法則より $dU=d'W$. この式に $dU=C_VdT$ ($\because$ 理想気体では $U(T)$)，$d'w=-PdV$ を代入すると $C_VdT=-PdV$. よって，(P_1, V_1, T_1) から (P_2, V_2, T_2) への状態変化に対して，$\int_{T_1}^{T_2}(C_V/T)dT=-\int_{V_1}^{V_2}(nR/V)dV$. C_V が温度に依存しないとすれば，$C_V\ln(T_2/T_1)=-nR\ln(V_2/V_1)$. ゆえに，$\ln(T_2/T_1)=-(nR/C_V)\ln(V_2/V_1)$. (1) 式から $(C_P-C_V)/C_V=\gamma-1=nR/C_V$ が得られるから，$\ln(T_2/T_1)=-(\gamma-1)\ln(V_2/V_1)$. $\therefore\ T_2/T_1=(V_1/V_2)^{(\gamma-1)}$. この式の左辺は理想気体の式から $T_2/T_1=P_2V_2/P_1V_1$ となるから，$P_2V_2/P_1V_1=(V_1/V_2)^{(\gamma-1)}$. $\therefore\ P_2V_2^{\gamma}=P_1V_1^{\gamma}$. よって (2) が成り立つ.

1.3 平衡状態の温度は $T=(T_{\rm A}+T_{\rm B})/2$. A, B 別々に $T_{\rm A}\to T$, $T_{\rm B}\to T$ の変化を準静的に行うものとして $\varDelta S$ を求める.

$$\varDelta S=\int_{T_{\rm A}}^{T}(C_P/T)dT+\int_{T_{\rm B}}^{T}(C_P/T)dT=C_P\{\ln(T/T_{\rm A})+\ln(T/T_{\rm B})\}$$

$$=2C_P\ln\frac{(T_{\rm A}+T_{\rm B})/2}{(T_{\rm A}T_{\rm B})^{1/2}}$$

一般に二つの異なる量に対して，相加平均 > 相乗平均だから，$\varDelta S>0$.

1.4 始状態の理想気体の体積と温度を(V, T)とすれば，終状態のそれらは$(2V, T)$．状態量の値は変化の経路によらないから，この状態変化が等温可逆的に行われたとして計算する．ジュールの法則により，$\varDelta U=0$．$\varDelta H=\varDelta U+\varDelta(PV)=\varDelta U+\varDelta(nRT)=0$．$\varDelta S=\int d'q/T_e=\int d'q/T$（等温可逆過程であるからこの式が使えることに注意）．$dU=d'q-PdV=0$より$\varDelta S=\int_V^{2V}(P/T)\,dV=\int_V^{2V}(nR/V)\,dV=nR\ln 2$．$\varDelta A=\varDelta U-\varDelta(TS)=-nRT\ln 2$．$\varDelta G=\varDelta H-\varDelta(TS)=-nRT\ln 2$．

1.5 1成分系では，$dG=-SdT+VdP+\mu dn$，$G=n\mu$．これらの式から，$nd\mu=-SdT+VdP$．よって$(\partial\mu/\partial P)_T=V/n=1/\rho$．この式を用いて，$(\partial\mu/\partial\rho)_T=(\partial\mu/\partial P)_T(\partial P/\partial\rho)_T=(1/\rho)(\partial P/\partial\rho)_T$．一方，等温圧縮率は(1.6.30)から$\kappa_T=(1/\rho)(\partial\rho/\partial P)_T$．これらの式から(1.6.29)が得られる．

第 2 章

2.1 (a) $dH=\sum_{i=1}^{f}\{\dot{q}_i dp_i+p_i d\dot{q}_i-(\partial L/\partial q_i)\,dq_i-(\partial L/\partial\dot{q}_i)\,d\dot{q}_i\}$．$p_i=(\partial L/\partial\dot{q}_i)$，また(1)より$dp_i/dt-\partial L/\partial q_i=0$であるから，$dH=\sum_{i=1}^{f}\{\dot{q}_i dp_i+p_i d\dot{q}_i-\dot{p}_i dq_i-p_i d\dot{q}_i\}$
$=\sum_{i=1}^{f}\{\dot{q}_i dp_i-\dot{p}_i dq_i\}$．

(b) $q_1, q_2, \cdots, q_f, p_1, p_2, \cdots, p_f, t$を独立変数とすると，$dt=0$のとき，$dH=\sum_{i=1}^{f}\left(\frac{\partial H}{\partial p_i}dp_i+\frac{\partial H}{\partial q_i}dq_i\right)$．この式と(2)を比較して，$\dot{q}_i=\frac{\partial H}{\partial p_i}$　$\dot{p}_i=-\frac{\partial H}{\partial q_i}$．

2.2 (a) $K=(1/2)\,m\,(l\dot{\theta})^2=(1/2)\,ml^2\dot{\theta}^2$．Oを$V$の基準点とすると，$V=mgl(1-\cos\theta)$．$L=K-V=(1/2)\,ml^2\dot{\theta}^2-mgl(1-\cos\theta)$，$p_\theta=\partial L/\partial\dot{\theta}=ml^2\dot{\theta}$．$H=K+V=p_\theta{}^2/(2ml^2)+mgl(1-\cos\theta)$．ハミルトンの運動方程式は$\dot{\theta}=\partial H/\partial p_\theta$, $\dot{p}_\theta=-\partial H/\partial\theta$であるから，$\dot{\theta}=p_\theta/(ml^2)$，$\dot{p}_\theta=-mgl\sin\theta$. これらの式から$\ddot{\theta}=-(g/l)\sin\theta$．

(b) ラグランジュの運動方程式は$d/dt(\partial L/\partial\dot{\theta})-\partial L/\partial\theta=0$．(a)で求めた$L$を用いると，$d(ml^2\dot{\theta})/dt+mgl\sin\theta=0$．この式から$\ddot{\theta}=-(g/l)\sin\theta$．

2.3 $F(q(t), p(t), t)$の微小変化は$\frac{dF}{dt}=\frac{\partial F}{\partial t}+\sum_{i=1}^{f}\left(\frac{\partial F}{\partial q_i}\frac{dq_i}{dt}+\frac{\partial F}{\partial p_i}\frac{dp_i}{dt}\right)$．この式にハミルトンの運動方程式を用いると，$\frac{dF}{dt}=\frac{\partial F}{\partial t}+\sum_{i=1}^{f}\left(\frac{\partial F}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i}-\frac{\partial F}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial q_i}\right)=$

$\dfrac{\partial F}{\partial t}+[F,H]$．次に，$F=H$ とすると $\dfrac{dH}{dt}=\dfrac{\partial H}{\partial t}$．よって，$H(q,p)$ のときは H は時間変化しない．

第 3 章

3.1　(a) $1=\int_{-\infty}^{\infty}|\psi(x)|^2dx=N^2\int_{-\infty}^{\infty}x^2\exp(-\alpha^2x^2)\,dx=2N^2(1/2^2)\sqrt{\pi/(\alpha^2)^3}$．ただし，積分公式 (A.2.11) を用いた．この式から $N=(2\alpha^3/\pi^{1/2})^{1/2}$．

(b) (3.3.13) より，$\widehat{H}\psi=\left(-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2}{dx^2}+\dfrac{m\omega^2x^2}{2}\right)\psi=-\dfrac{\hbar^2}{2m}(-3\alpha^2+\alpha^4x^2)\psi+\dfrac{m\omega^2x^2}{2}\psi$．この式が $\widehat{H}\psi=E\psi$ の形になるためには，$-\hbar^2\alpha^4/(2m)+m\omega^2/2=0$，$\therefore\ \alpha=\sqrt{m\omega/\hbar}$．

このとき，$\widehat{H}\psi=\{3\alpha^2\hbar^2/(2m)\}\psi$ となるから，$E=3\alpha^2\hbar^2/(2m)=(3/2)\hbar\omega$．

3.2　(a) $1=\int|\psi_{1s}|^2d\boldsymbol{r}=N^2\int_0^{\infty}e^{-2ar}r^2dr\int_0^{\pi}\sin\theta\,d\theta\int_{-\pi}^{\pi}d\varphi=N^2\dfrac{2!}{(2a)^3}\cdot2\cdot2\pi=\dfrac{N^2\pi}{a^3}$ より，$N=\sqrt{a^3/\pi}$．

(b) $\widehat{H}\psi=\left(-\dfrac{\hbar^2}{2m_e}\triangle-\dfrac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0r}\right)\psi_{1s}(r)=\left\{-\dfrac{\hbar^2}{2m_e}\left(\dfrac{\partial^2}{\partial r^2}+\dfrac{2}{r}\dfrac{\partial}{\partial r}\right)-\dfrac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0r}\right\}\psi_{1s}(r)$

$$=\left\{-\frac{\hbar^2a^2}{2m_e}+\left(\frac{\hbar^2a}{m_e}-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)\frac{1}{r}\right\}\psi_{1s}(r)=E_{1s}\psi_{1s}(r)$$

上式の { } 内の第 2 項の係数を 0 とおいて $a=Zm_ee^2/(4\pi\varepsilon_0\hbar^2)$．第 1 項から
$E_{1s}=-\hbar^2a^2/(2m_e)=-Z^2m_ee^4/(32\pi^2\varepsilon_0{}^2\hbar^2)=-Z^2m_ee^4/(8\varepsilon_0{}^2h^2)$．

(c) $\langle V\rangle=\int\psi_{1s}{}^*\left(-\dfrac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0r}\right)\psi_{1s}d\boldsymbol{r}=-4\pi\cdot\dfrac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}N^2\int_0^{\infty}e^{-2ar}r\,dr=-\dfrac{Ze^2}{\varepsilon_0}\cdot\dfrac{a^3}{\pi}\cdot\dfrac{1}{(2a)^2}$

$$=-Ze^2a/(4\pi\varepsilon_0)=-Z^2m_ee^4/(16\pi^2\varepsilon_0{}^2\hbar^2)=2E_{1s}$$

$\langle H\rangle=\langle K\rangle+\langle V\rangle$ より，$\langle K\rangle=\langle H\rangle-\langle V\rangle=E_{1s}-2E_{1s}=-E_{1s}=-\langle V\rangle/2$
$\therefore\ \langle V\rangle=-2\langle K\rangle$．

3.3　(a) $\widehat{F}$ の固有値と固有関数を f, ψ とすると，$\widehat{F}\psi=f\psi$．この式の両辺に左から ψ^* を掛けて積分すると，$\int\psi^*\psi\,d\boldsymbol{r}=1$ であるから

$$\int\psi^*\widehat{F}\psi\,d\boldsymbol{r}=\int\psi^*f\psi\,d\boldsymbol{r}=f \qquad \text{(i)}$$

$\widehat{F}\psi=f\psi$ の両辺の複素共役 $\widehat{F}^*\psi^*=f^*\psi^*$ に，左から ψ を掛けて積分すると

$$\int \psi \widehat{F}^* \psi^* d\boldsymbol{r} = \int \psi f^* \psi^* d\boldsymbol{r} = f^* \qquad \text{(ii)}$$

$\widehat{F}$ がエルミート演算子なら (i) と (ii) の左辺は等しいから，$f = f^*$．よって f は実数である．

(b) $\widehat{F}$ の固有関数と固有値を f_i, ψ_i とすると，$\widehat{F}\psi_i = f_i\psi_i$．この式の複素共役をとった後，左から ψ_j を掛けて積分すると，f は実数であるから

$$\int \psi_j \widehat{F}^* \psi_i^* d\boldsymbol{r} = \int \psi_j f_i^* \psi_i^* d\boldsymbol{r} = f_i \int \psi_i^* \psi_j d\boldsymbol{r} \qquad \text{(iii)}$$

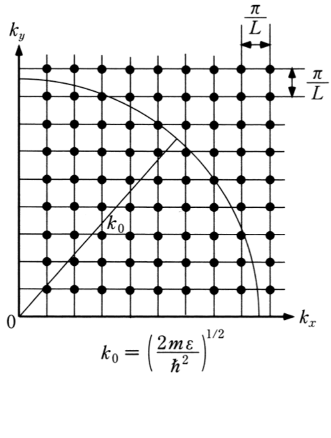
同様に $\widehat{F}\psi_j = f_j\psi_j$ の両辺に左から ψ_i^* を掛けて積分すると

$$\int \psi_i^* \widehat{F} \psi_j d\boldsymbol{r} = \int \psi_i^* f_j \psi_j d\boldsymbol{r} = f_j \int \psi_i^* \psi_j d\boldsymbol{r} \qquad \text{(iv)}$$

$\widehat{F}$ がエルミート演算子ならば，(iii)，(iv) の左辺は等しい．よって，$f_i \int \psi_i^* \psi_j d\boldsymbol{r} = f_j \int \psi_i^* \psi_j d\boldsymbol{r}$，$(f_i - f_j) \int \psi_i^* \psi_j d\boldsymbol{r} = 0$．ゆえに，$f_i \neq f_j$ ならば $\int \psi_i^* \psi_j d\boldsymbol{r} = 0$．

3.4 $\Psi(\boldsymbol{r}, t) = \sum_i c_i(t)\psi_i(\boldsymbol{r})$ を $\widehat{H}\Psi = i\hbar(\partial\Psi/\partial t)$ に代入して，$\sum_i c_i(t)\widehat{H}\psi_i(\boldsymbol{r}) = i\hbar \sum_i (dc_i(t)/dt)\psi_i(\boldsymbol{r})$．この式の両辺に左から $\psi_j^*(\boldsymbol{r})$ を掛けて $\boldsymbol{r}$ について積分すると，$\sum_i c_i(t) E_i \int \psi_j^*(\boldsymbol{r})\psi_i(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} = i\hbar \sum_i (dc_i(t)/dt) \int \psi_j^*(\boldsymbol{r})\psi_i(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r}$（ただし $\widehat{H}\psi_i(\boldsymbol{r}) = E_i\psi_i(\boldsymbol{r})$ を用いた）．

(3.3.8) より $\sum_i c_i(t) E_i \delta_{ji} = i\hbar \sum_i (dc_i(t)/dt)\delta_{ji}$，$\therefore\ c_i = (i\hbar/E_i)\, dc_i(t)/dt$．この式から $dc_i(t)/c_i = (E_i/i\hbar)\,dt$．両辺を積分して $\ln c_i(t) = (E_i/i\hbar)\,t + \text{const}$, $c_i(t) = Ce^{-(i/\hbar)E_i t}$．この式で $t = 0$ とおくと，$C = c_i(0)$，$\therefore\ c_i(t) = c_i(0)\,e^{-(i/\hbar)E_i t}$．よって (4) が成り立つ．



3.5 $k_{nx} = \pi n_x/L_x$　$k_{ny} = \pi n_y/L_y$　$k_{nz} = \pi n_z/L_z$　$n_x, n_y, n_z = 1, 2, \cdots$ として，(3.3.10) と (3.3.11) は $\psi_n(x, y, z) = \sqrt{8/V} \sin k_{nx}x \sin k_{ny}y \sin k_{nz}z$，$\varepsilon_n = \hbar^2/(2m)(k_{nx}^2 + k_{ny}^2 + k_{nz}^2)$．量子状態を波数空間で示すと，それらは図に記入した各点 (●) である（ただし 2 次元で表した）．$\Omega(\varepsilon)$ は，図に示すように，波数空間で半径 $\sqrt{2m\varepsilon/\hbar^2}$ の (1/8) 球内にある

状態数に等しい．体積 $(\pi/L)^3$ に 1 個の状態があるから $\Omega(\varepsilon)=\dfrac{V}{(\pi)^3}\dfrac{1}{8}$ $\times\dfrac{4\pi}{3}(2m\varepsilon/\hbar^2)^{3/2}=\dfrac{V}{h^3}\dfrac{4\pi}{3}(2m\varepsilon)^{3/2}$．ただし，$h=2\pi\hbar$ を用いた．

第 4 章

4.1

$$P_N(n)={}_NC_n p^n q^{N-n}=\frac{N!}{n!(N-n)!}p^n q^{N-n}$$

$n'=n-1$ として

$$\begin{aligned}\overline{n}&=\sum_{n=0}^{N} nP_N(n)=Np\sum_{n=1}^{N}\frac{(N-1)!}{(n-1)!(N-n)!}p^{n-1}q^{N-n}\\&=Np\sum_{n'=0}^{N-1}\frac{(N-1)!}{n'!(N-1-n')!}p^{n'}q^{(N-1)-n'}=Np(p+q)^{N-1}=Np\end{aligned}$$

$$\sigma^2=\overline{(n-\overline{n})}=\overline{n^2}-\overline{n}^2=\overline{n(n-1)}+\overline{n}-\overline{n}^2$$

$n'=n-2$ として

$$\begin{aligned}\overline{n(n-1)}&=\sum_{n=0}^{N} n(n-1)P_N(n)=N(N-1)p^2\sum_{n=2}^{N}\frac{(N-2)!}{(n-2)!(N-n)!}p^{n-2}q^{N-n}\\&=N(N-1)p^2\sum_{n'=0}^{N-2}\frac{(N-2)!}{n'!(N-2-n')!}p^{n'}q^{N-2-n'}\\&=N(N-1)p^2(p+q)^{N-2}=N(N-1)p^2\end{aligned}$$

上の三つの式から，$\sigma^2=N(N-1)p^2+Np-(Np)^2=Np(1-p)=Npq$．

4.2 (a) $\overline{x}=0$ であるから，(4.1.23) の分散は $\overline{(x-\overline{x})^2}=\overline{x^2}-\overline{x}^2=\int_{-\infty}^{\infty}x^2P(x)\,dx=\sqrt{\dfrac{1}{2\pi\sigma_0{}^2}}\int_{-\infty}^{\infty}x^2\exp\{-x^2/(2\sigma_0{}^2)\}\,dx$．公式 (A.2.11) より $\int_{-\infty}^{\infty}x^2e^{-ax^2}dx=\dfrac{\sqrt{\pi}}{2}\dfrac{1}{a^{3/2}}$ であるから，$\overline{(x-\overline{x})^2}=\sqrt{\dfrac{1}{2\pi\sigma_0{}^2}}\dfrac{\sqrt{\pi}}{2}\times(2\sigma_0{}^2)^{3/2}=\sigma_0{}^2$．分散の平方根が標準偏差であるから，ガウス分布 (4.1.23) の標準偏差は σ_0 となる．

(b) (4.1.20) と (4.1.23) の指数部分の係数を等置して，$2N=1/(2\sigma_0{}^2)$ から $\sigma_0=1/(2\sqrt{N})$．

(c) (4.1.5) から $\sigma_0{}^2=\overline{(x-\overline{x})^2}=\overline{x^2}=\overline{\left(\dfrac{n}{N}-\dfrac{1}{2}\right)^2}=\dfrac{\overline{n^2}}{N^2}-\dfrac{\overline{n}}{N}+\dfrac{1}{4}=\dfrac{N(N+1)}{4N^2}-\dfrac{1}{N}\dfrac{N}{2}+\dfrac{1}{4}=\dfrac{1}{4N}$．ただし，(4.1.8)，(4.1.10) を用いた．この結果から

$\sigma_0 = 1/(2\sqrt{N})$ が得られる．

4.3 系 A，B および接触後の全系のエネルギーを，それぞれ，E_A, E_B, E とすれば，接触前後で系は孤立しているから

$$E = E_A + E_B = \text{const}, \quad dE_A = -dE_B$$

となる（振動子数 N_A，N_B は不変）．A，B の量子状態の数を，それぞれ，$W_{N_A}(E_A)$，$W_{N_B}(E_B)$ とする．全系の量子状態の数はそれらの積である．平衡状態ではこの積（または積の対数）が最大になるはずである．そのための条件は

$$\frac{\partial \ln(W_{N_A}(E_A)\, W_{N_B}(E_B))}{\partial E_A} = \frac{\partial \ln W_{N_A}(E_A)}{\partial E_A} + \frac{\partial \ln W_{N_B}(E_B)}{\partial E_B}\frac{dE_B}{dE_A}$$
$$= \frac{\partial \ln W_{N_A}(E_A)}{\partial E_A} - \frac{\partial \ln W_{N_B}(E_B)}{\partial E_B} = 0 \qquad \text{(i)}$$

(4.2.7) を参照して，

$$\ln W_{N_A}(E_A) = N_A\left\{\left(1+\frac{E_A}{N_A\hbar\omega}\right)\ln\left(1+\frac{E_A}{N_A\hbar\omega}\right) - \frac{E_A}{N_A\hbar\omega}\ln\frac{E_A}{N_A\hbar\omega}\right\}$$

$$\frac{\partial \ln W_{N_A}(E_A)}{\partial E_A} = N_A\left\{\left(\frac{1}{N_A\hbar\omega}\right)\ln\left(1+\frac{E_A}{N_A\hbar\omega}\right) + \frac{1}{N_A\hbar\omega} - \frac{1}{N_A\hbar\omega}\ln\frac{E_A}{N_A\hbar\omega}\right.$$
$$\left. - \frac{1}{N_A\hbar\omega}\right\} = \frac{1}{\hbar\omega}\left\{\ln\left(1+\frac{E_A}{N_A\hbar\omega}\right) - \ln\frac{E_A}{N_A\hbar\omega}\right\}$$

$\partial \ln W_{N_B}(E_B)/\partial E_B$ についても同様な式が得られる．よって，(i) が成立するためには $E_A/N_A = E_B/N_B$．すなわち，平衡状態では，振動子 1 個あたりに配分される平均エネルギーが固体 A と B で等しくなる．

4.4 (1.3.8)，(4.5.5)，(4.5.6) を用いて，$H = E + PV = (3/2)Nk_BT + Nk_BT$．$\therefore\ H = (5/2)Nk_BT$．(1.5.1)，(4.5.5)，(4.5.4) より，

$$A = E - TS = \frac{3}{2}Nk_BT - Nk_BT\left[\ln\left\{\frac{V}{N}\left(\frac{4\pi mE}{3h^2N}\right)^{3/2}\right\} + \frac{5}{2}\right]$$

上式に (4.5.5) からの求めた $E/N = (3/2)k_BT$ を代入すると

$$A(T, V, N) = Nk_BT\left[\ln\left\{\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mk_BT}\right)^{3/2}\right\} - 1\right] = Nk_BT\left(\ln\frac{N{\lambda_T}^3}{V} - 1\right)$$

(1.5.2)，(4.5.6) と上式より $G = A + PV = Nk_BT\left[\ln\left\{\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mk_BT}\right)^{3/2}\right\} - 1\right]$ $+ Nk_BT$．上式に (4.5.6) から求めた $N/V = P/(k_BT)$ を代入すると，

$$G(T, P, N) = Nk_BT\ln\left\{\frac{P}{k_BT}\left(\frac{h^2}{2\pi mk_BT}\right)^{3/2}\right\} = Nk_BT\ln\left(\frac{P{\lambda_T}^3}{k_BT}\right)$$

第 5 章

5.1 $q = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\{-(n+1/2)\hbar\omega/(k_B T)\} = e^{-\hbar\omega/(2k_B T)} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\hbar\omega/(k_B T)}$

$$= \frac{e^{-\hbar\omega/(2k_B T)}}{1 - e^{-\hbar\omega/(k_B T)}}$$

$$E = 3N_0 k_B T^2 \frac{\partial \ln q}{\partial T} = 3N_0 k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left[-\frac{\hbar\omega}{2k_B T} - \ln(1 - e^{-\hbar\omega/(k_B T)})\right]$$

$$= \frac{3N_0\hbar\omega}{2} + \frac{3N_0\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/(k_B T)} - 1}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = 3N_0 k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/(k_B T)}}{(e^{\hbar\omega/(k_B T)} - 1)^2}$$

5.2 (2.2.17), (2.2.16) より

$$q = \frac{1}{h}\int_{-\infty}^{\infty} \exp\{-h(x, p_x)/(k_B T)\} dx dp_x = \frac{1}{h}\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\left\{\frac{p_x{}^2}{2m} + \frac{m(2\pi\nu)^2 x^2}{2}\right\}\frac{1}{k_B T}\right] dx dp_x$$

$$= \frac{1}{h}\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_x{}^2}{2mk_B T}\right) dp_x \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{2\pi^2 m\nu^2 x^2}{k_B T}\right) dx = \frac{1}{h}\sqrt{2\pi m k_B T}\sqrt{\frac{\pi k_B T}{2\pi^2 m\nu^2}}$$

$$= \frac{k_B T}{h\nu} = \frac{k_B T}{\hbar\omega}$$

$$E = 3N_0 k_B T^2 \frac{\partial \ln q}{\partial T} = 3N_0 k_B T \qquad C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = 3N_0 k_B$$

前問の式からわかるように，$\hbar\omega \ll k_B T$ のときは，量子論の C_V も $3N_0 k_B$ となる．すなわち，量子準位の間隔が熱的揺らぎのエネルギーに比べて無視できるようになると，系のエネルギーが連続的とみなせるようになり，古典論が成立する．

5.3 $z \sim z + dz$ における分子の存在確率は，ポテンシャル $V = mgz$ であるから

$$\rho(z)\,dz \propto \left[\frac{1}{h^3 N!}\int \exp\left\{-\left(\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} + mgz\right)\left(\frac{1}{k_B T}\right)\right\} dp_x dp_y dp_z dx dy\right] dz$$

$$= \left[\frac{1}{h^3 N!}\int \exp\left(-\frac{\boldsymbol{p}^2}{2mk_B T}\right) dp_x dp_y dp_z dx dy\right] \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) dz$$

よって，$z \sim z + dz$ における分子密度 $n\,(=N/V)$ は，$n(z)\,dz = \mathrm{const}\cdot\exp\left(-\dfrac{mgz}{k_B T}\right) dz$，$z = 0$ の分子密度を $n(0)$ とすれば，$n(z)\,dz = n(0)\exp\left(-\dfrac{mgz}{k_B T}\right) dz$．理想気体では $P = nk_B T$ であるから $P(z) = P(0)\exp\{-mgz/(k_B T)\}$．

5.4 $f(\boldsymbol{v})\,dv_x dv_y dv_z = \left(\dfrac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\dfrac{m\boldsymbol{v}^2}{2k_B T}\right) dv_x dv_y dv_z$ の 右 辺 に，$\varepsilon = mv^2/2$，$d\varepsilon = mv dv$，$dv_x dv_y dv_z = 4\pi v^2 dv = 2\pi(2/m)^{3/2}\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon$ を用いると

$$f(\varepsilon)\,d\varepsilon = \frac{2\pi}{(\pi k_{\mathrm{B}}T)^{3/2}}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_{\mathrm{B}}T}\right)\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon$$

5.5 $$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \sum_i \frac{\partial S}{\partial n_i{}^*}\left(\frac{\partial n_i{}^*}{\partial E}\right)_{V,N} = k_{\mathrm{B}}\sum_i(\ln(\gamma_i \mp n_i{}^*) - \ln n_i{}^*)\left(\frac{\partial n_i{}^*}{\partial E}\right)_{V,N}$$

(1) から $n_i{}^*\exp(\alpha+\beta\varepsilon_i) \pm n_i{}^* = \gamma_i \quad \therefore\ \ln(\gamma_i \mp n_i{}^*) - \ln n_i{}^* = \alpha + \beta\varepsilon_i$ であるから

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = k_{\mathrm{B}}\sum_i(\alpha+\beta\varepsilon_i)\left(\frac{\partial n_i{}^*}{\partial E}\right)_{V,N} \qquad \text{(i)}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = \sum_i \frac{\partial S}{\partial n_i{}^*}\left(\frac{\partial n_i{}^*}{\partial N}\right)_{E,V} = k_{\mathrm{B}}\sum_i(\alpha+\beta\varepsilon_i)\left(\frac{\partial n_i{}^*}{\partial N}\right)_{E,V} \qquad \text{(ii)}$$

$\sum_i n_i{}^* = N$, $\sum_i n_i{}^*\varepsilon_i = E$ の両辺をそれぞれ E と N で偏微分すると

$$\left(\frac{\partial n_i{}^*}{\partial E}\right)_{V,N} = 0 \quad \left(\frac{\partial n_i{}^*}{\partial N}\right)_{V,N} = 1 \quad \left(\frac{\partial n_i{}^*}{\partial E}\right)_{V,N}\varepsilon_i = 1 \quad \left(\frac{\partial n_i{}^*}{\partial N}\right)_{V,N}\varepsilon_i = 0$$

これらの関係を (i) と (ii) に用いると

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = k_{\mathrm{B}}\beta \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = k_{\mathrm{B}}\alpha \qquad \text{(iii)}$$

熱力学の関係式 $dE = TdS - PdV + \mu dN$ より

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{T} \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = -\frac{\mu}{T} \qquad \text{(iv)}$$

(iii), (iv) から (3) が得られる.

第 6 章

6.1 $$Q = \sum_i e^{-E_i/(k_{\mathrm{B}}T)} = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_{V,N} = \frac{-\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{Q} = -\overline{E}$$

$$\left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \beta^2}\right)_{V,N} = \frac{\sum_i E_i{}^2 e^{-\beta E_i}Q - (-\sum_i E_i e^{-\beta E_i})^2}{Q^2} = \overline{E^2} - \overline{E}^2$$

6.2 相互作用がない区別できる粒子であるから

$$Q = q^N = \{1 + e^{-\varepsilon/(k_{\mathrm{B}}T)}\}^N$$

$$E = k_{\mathrm{B}}T^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk_{\mathrm{B}}T^2\frac{1}{1+e^{-\varepsilon/(k_{\mathrm{B}}T)}}\left[\frac{\partial}{\partial T}\{1+e^{-\varepsilon/(k_{\mathrm{B}}T)}\}\right]_{V,N} = \frac{N\varepsilon}{e^{\varepsilon/(k_{\mathrm{B}}T)}+1}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk_{\mathrm{B}}\left(\frac{\varepsilon}{k_{\mathrm{B}}T}\right)^2\frac{e^{\varepsilon/(k_{\mathrm{B}}T)}}{\{e^{\varepsilon/(k_{\mathrm{B}}T)}+1\}^2}$$

6.3 電気双極子モーメントの電場方向の成分は $p\cos\theta$, 電場と垂直な方向の成分は

バラバラで互いに打ち消しあう．したがって，気体の単位体積あたりの電気双極子モーメントの和の大きさは $\rho\, p\overline{\cos\theta}$ である．古典統計によると

$$\rho\langle p\cos\theta\rangle = \frac{\rho\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} p\cos\theta\, e^{pE\cos\theta/(k_BT)}\sin\theta\, d\theta d\varphi}{\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} e^{pE\cos\theta/(k_BT)}\sin\theta\, d\theta d\varphi} = \frac{\rho p\int_{-1}^{1} x e^{pEx/(k_BT)}dx}{\int_{-1}^{1} e^{pEx/(k_BT)}dx}$$

$$= \rho k_B T\frac{d}{dE}\ln\left\{\int_{-1}^{1} e^{pEx/(k_BT)}dx\right\} = \rho k_B T\frac{d}{dE}\ln\left[\frac{k_BT}{pE}\left\{e^{pE/(k_BT)} - e^{-pE/(k_BT)}\right\}\right]$$

$$= \rho k_B T\frac{d}{dE}\ln\frac{e^{pE/(k_BT)} - e^{-pE/(k_BT)}}{E} = \rho p\frac{e^{pE/(k_BT)} + e^{-pE/(k_BT)}}{e^{pE/(k_BT)} - e^{-pE/(k_BT)}} - \frac{\rho k_B T}{E}$$

$$= \rho p\left\{\coth\left(\frac{pE}{k_BT}\right) - \frac{k_BT}{pE}\right\}$$

ただし，$\sinh x \equiv (e^x - e^{-x})/2$，$\cosh x \equiv (e^x + e^{-x})/2$，$\coth x \equiv (e^x + e^{-x})/(e^x - e^{-x})$．

6.4 確率の和 $\sum_i P_i = 1$ であるから，この条件下における S の極値を求める．ラグランジュの未定係数法により $F = -\sum_i P_i \ln P_i - \alpha(\sum_i P_i - 1)$ の極値を求めると

$-\ln P_i - 1 - \alpha = 0 \quad (i = 1, 2, \cdots)$

$$\therefore\ P_i = e^{-\alpha-1} \qquad i = 1, 2, \cdots$$

よって，P_i が一定のとき S は極大値を与える．

第 7 章

7.1 $S^{\ominus}_{\text{trans}}(298.15\,\text{K}, 1\,\text{bar}, N_A) = 8.31447\left\{\frac{5}{2}\ln 298.15 + \frac{3}{2}\ln(15.999) - \ln 1 - 1.1517\right\}$

$$\text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1} = 143.43\,\text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}$$

$$\Delta\varepsilon_{\text{elec1}}/(k_BT) = 3.149\times10^{-21}/(1.3807\times10^{-23}\times298.15) = 0.7650$$

$$\Delta\varepsilon_{\text{elec2}}/(k_BT) = 4.499\times10^{-21}/(1.3807\times10^{-23}\times298.15) = 1.093$$

(7.1.26) に代入して

$$S^{\ominus}_{\text{elec}} = 8.3145\ln(5 + 3e^{-0.7650} + e^{-1.093})$$

$$+ \frac{6.0221\times10^{23}\times(3\times3.149\times10^{-21}e^{-0.7650} + 4.499\times10^{-21}e^{-1.093})}{298.15\times(5 + 3e^{-0.7650} + e^{-1.093})}\,\text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}$$

$$= 17.63\,\text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}$$

$$S^{\ominus}_{\text{calc}} = S^{\ominus}_{\text{trans}} + S^{\ominus}_{\text{elec}} = 161.06\,\text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}$$

7.2 電子状態が変わると，核間ポテンシャル V が変わるので，分子の形が変わり，回転や振動の量子状態も変わる．並進の状態は不変である．よって，電子状態の番号を s とすると

$$q = \sum_{k,l,m(\mathrm{state})} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{k(\mathrm{trans})} + \sum_{s(\mathrm{state})} (\varepsilon_{s(\mathrm{elec})} + \varepsilon_{sl(\mathrm{rot})} + \varepsilon_{sm(\mathrm{vib})})}{k_{\mathrm{B}}T}\right)$$

$$= q_{\mathrm{trans}} \sum_{s(\mathrm{state})} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{s(\mathrm{elec})}}{k_{\mathrm{B}}T}\right) q_{s(\mathrm{rot})} q_{s(\mathrm{vib})}$$

上式の和のうち，最低エネルギー $\varepsilon_{0(\mathrm{elec})}$ の項だけを残し，その縮退度を $g_{0(\mathrm{elec})}$ とすると

$$q = q_{\mathrm{trans}} g_{0(\mathrm{elec})} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{0(\mathrm{elec})}}{k_{\mathrm{B}}T}\right) q_{0(\mathrm{rot})} q_{0(\mathrm{vib})}$$

上式で $\varepsilon_{0(\mathrm{elec})} = V_0(r_{\mathrm{e}}) = -D_{\mathrm{e}}$，$q_{0(\mathrm{rot})} = q_{\mathrm{rot}}$，$q_{0(\mathrm{vib})} = q_{\mathrm{vib}}$ とおくと

$$q = g_{0(\mathrm{elec})} \exp\left(\frac{D_{\mathrm{e}}}{k_{\mathrm{B}}T}\right) q_{\mathrm{trans}} q_{\mathrm{rot}} q_{\mathrm{vib}}$$

この式は (7.2.13) と一致する ((7.2.14) 参照)．

7.3 量子数が j の分布確率は $p_j = \dfrac{(2j+1)\exp\{-j(j+1)\theta_{\mathrm{rot}}/T\}}{q_{\mathrm{rot}}}$，

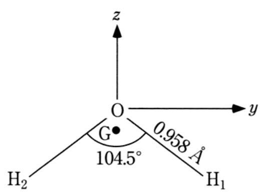
$\dfrac{dp_j}{dj} \propto \left\{2 - \dfrac{(2j+1)^2\theta_{\mathrm{rot}}}{T}\right\}\exp\{-j(j+1)\theta_{\mathrm{rot}}/T\} = 0$ より，(2) が得られる．(2) よりの j_{max} の計算値は H_2 では 0.805，CO_2 では 15.77 である．よって，j_{max} は H_2 では 1，CO_2 では 16 となる．$p_j q_{\mathrm{rot}} = (2j+1)\exp\{-j(j+1)\theta_{\mathrm{rot}}/T\}$ の値は下表の通りである．

分子	j	$p_j q_{\mathrm{rot}}$	分子	j	$p_j q_{\mathrm{rot}}$
H_2	0	1.00	CO_2	15	19.70
	1	1.67		16	19.74
	2	0.86		17	19.63

7.4
$$q_{\mathrm{vib}} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left\{-\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\theta_{\mathrm{vib}}}{T}\right\} = e^{-\theta_{\mathrm{vib}}/(2T)} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\theta_{\mathrm{vib}}/T}$$

$\theta_{\mathrm{vib}} \ll T$ のときは，$e^{-\theta_{\mathrm{vib}}/(2T)} \cong 1$，$\displaystyle\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\theta_{\mathrm{vib}}/T} \cong \int_0^{\infty} e^{-n\theta_{\mathrm{vib}}/T}dn = -\frac{T}{\theta_{\mathrm{vib}}}\left[e^{-n\theta_{\mathrm{vib}}/T}\right]_0^{\infty}$ $= \dfrac{T}{\theta_{\mathrm{vib}}}$ であるから，$q_{\mathrm{vib}} \cong T/\theta_{\mathrm{vib}}$ となる．

7.5 右図のように座標軸を選ぶと，重心 G の位置は Å 単位で $(X, Y, Z) = (0, 0, -0.06563)$．下表から $I_x = 1.7725 \times 1.6605 \times 10^{-47}\ \mathrm{kg\,m^2} = 2.943 \times 10^{-47}\ \mathrm{kg\,m^2}$，$\theta_x = \hbar^2/(2I_x k_{\mathrm{B}}) = 13.7\ \mathrm{K}$．同様に $I_y = 1.023 \times 10^{-47}\ \mathrm{kg\,m^2}$，$\theta_y = 39.4\ \mathrm{K}$；$I_z = 1.921 \times 10^{-47}\ \mathrm{kg\,m^2}$，$\theta_z = 21.0\ \mathrm{K}$．



原子	m_i/u	$m_i\{(y_i-Y)^2+(z_i-Z)^2\}$/ u Å^2	$m_i\{(z_i-Z)^2+(x_i-X)^2\}$/ u Å^2	$m_i\{(x_i-X)^2+(y_i-Y)^2\}$/ u Å^2
O	15.999	0.0689	0.0689	0
H_1	1.008	0.8518	0.2735	0.5784
H_2	1.008	0.8518	0.2735	0.5784
Σ	18.015	1.7725	0.6159	1.1568

7.6 $N_2O = 44.013$ であるから，(7.1.30) より

$$S^{\ominus}_{\rm trans}(298.15\,{\rm K}, 1\,{\rm bar}, N_{\rm A}) = 8.3145\{(5/2)\ln 298.15 + (3/2)\ln 44.013 - \ln 1 - 1.1517\}\ {\rm J\,mol^{-1}\,K^{-1}} = 156.05\ {\rm J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$$

N_2O は直線状分子であるから，(7.2.44) より

$$S^{\ominus}_{\rm rot} = 8.3145[\ln\{(298.15/0.603)+1\}]\ {\rm J\,mol^{-1}\,K^{-1}} = 59.89\ {\rm J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$$

(7.3.37) に $\theta_{\rm vib1}/T = 3200/298.15 = 10.73$，$\theta_{\rm vib2,3}/T = 850/298.15 = 2.85$，$\theta_{\rm vib4}/T = 1840/298.15 = 6.17$ を代入して（ただし，$3N-6$ は $3N-5$ とする）

$$S^{\ominus}_{\rm vib} = 8.3145[\{10.73/(e^{10.73}-1) - \ln(1-e^{-10.73})\} + 2\{2.85/(e^{2.85}-1) - \ln(1-e^{-2.85})\} + \{6.17/(e^{6.17}-1) - \ln(1-e^{-6.17})\}]\ {\rm J\,mol^{-1}\,K^{-1}} = 4.03\ {\rm J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$$

$$S^{\ominus}(25\,^{\circ}{\rm C}) = S^{\ominus}_{\rm trans} + S^{\ominus}_{\rm rot} + S^{\ominus}_{\rm vib} = 219.97\ {\rm J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$$

7.7 生成反応の式は，$N_2 + (1/2)O_2 = N_2O$ である．(7.5.5) より 25 °C において

$$H^{\ominus}(N_2) = [(7/2)\times 8.3145\times 298.15 + 8.3145\times 3394/(e^{3394/298.15}-1) - 941.6\times 1000]\ {\rm J\,mol^{-1}} = -932.9\ {\rm kJ\,mol^{-1}}$$

$$G^{\ominus}(N_2) = H^{\ominus} - TS^{\ominus} = (-932.9 - 298.15\times 191.57\times 10^{-3})\ {\rm kJ\,mol^{-1}} = -990.0\ {\rm kJ\,mol^{-1}}$$

同様に，$H^{\ominus}(O_2) = -484.9\ {\rm kJ\,mol^{-1}}$，$G^{\ominus}(O_2) = -546.1\ {\rm kJ\,mol^{-1}}$．$N_2O$ は直線状分子であるから，$H(T) = \dfrac{7}{2}Nk_{\rm B}T + \sum_{k=1}^{3N-5}\dfrac{Nk_{\rm B}\theta_{{\rm vib}\,k}}{\exp(\theta_{{\rm vib}\,k}/T)-1} - ND_0$ を用いて計算する．その結果 $H^{\ominus}(N_2O) = -1093.4\ {\rm kJ\,mol^{-1}}$ となる．また，前問の結果を用いて $G^{\ominus}(N_2O) = (-1093.4 - 298.15\times 219.97\times 10^{-3})\ {\rm kJ\,mol^{-1}} = -1159.0\ {\rm kJ\,mol^{-1}}$．以上の結果を用いて

$$\Delta H_f{}^{\ominus}(N_2O) = H^{\ominus}(N_2O) - H^{\ominus}(N_2) - (1/2)H^{\ominus}(O_2) = 82.0\ {\rm kJ\,mol^{-1}}$$

$$\Delta G_f{}^{\ominus}(N_2O) = G^{\ominus}(N_2O) - G^{\ominus}(N_2) - (1/2)G^{\ominus}(O_2) = 104.1\ {\rm kJ\,mol^{-1}}$$

熱力学データの値は $81.6\ {\rm kJ\,mol^{-1}}$ と $103.7\ {\rm kJ\,mol^{-1}}$ である．

第 8 章

8.1

$$K_c(T) = \frac{(q_{\rm H^+}/V)(q_{\rm e^-}/V)}{q_{\rm H}/V} = \frac{\rho_{\rm H^+}\cdot\rho_{\rm e^-}}{\rho_{\rm H}} \qquad \text{(i)}$$

H^+（プロトン）と e^- が無限遠に離れて静止している状態をエネルギーの基準にとる．H と e^- の電子状態の多重度はそれぞれ 2 であるから（プロトンの多重度は (i) の分母分子で打ち消す）

$$\frac{q_H}{V} = \frac{q_{trans}(H)\,q_{elec}(H)}{V} = \left(\frac{2\pi M_H k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \cdot 2e^{I/(k_B T)}$$

$$\frac{q_{H^+}}{V} = \frac{q_{trans}(H^+)}{V} = \left(\frac{2\pi M_{H^+} k_B T}{h^2}\right)^{3/2}, \quad \frac{q_{e^-}}{V} = \frac{q_{trans}(e^-)\,q_{elec}(e^-)}{V} = \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \cdot 2$$

これらの式から，$M_{H^+} \cong M_H$ を考慮して

$$K_c(T) = \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2}\right)^{3/2} e^{-I/(k_B T)}$$

(i) で $\rho_{H^+} = \rho_{e^-}$，$\rho_H \cong \rho_H{}^0$ であるから $\rho_{H^+} \cong \sqrt{\rho_H{}^0 K_c(T)}$

$$\alpha = \frac{\rho_{H^+}}{\rho_H{}^0} = \sqrt{\frac{K_c(T)}{\rho_H{}^0}} = \left[\frac{1}{\rho_H{}^0}\left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2}\right)^{3/2} e^{-I/(k_B T)}\right]^{1/2}$$

この式に $\rho_H{}^0 = 0.01 \times 6.022 \times 10^{23} \times 10^3\,\mathrm{m}^{-3} = 6.022 \times 10^{24}\,\mathrm{m}^{-3}$，$T = 10000\,\mathrm{K}$，$I = 13.606 \times 1.602 \times 10^{-19}\,\mathrm{J} = 2.180 \times 10^{-18}\,\mathrm{J}$ を入れて数値計算すると $\alpha = 7.5 \times 10^{-3}$ となる．

8.2

$$K_c(T) = \frac{(q_H/V)^2}{q_{H_2}/V} = \frac{\rho_H{}^2}{\rho_{H_2}} \qquad \text{(ii)}$$

H_2 と H の電子状態の多重度はそれぞれ 1 と 2 であるから

$$\frac{q_{H_2}}{V} = \left(\frac{2\pi M_{H_2} k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \frac{T}{2\theta_{rot}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\theta_{vib}/T}}\, e^{D_0/(k_B T)} \qquad \frac{q_H}{V} = \left(\frac{2\pi M_H k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \cdot 2$$

ただし，$T \gg \theta_{rot}$ であるから，回転の分配関数には古典統計の式を用いた．(ii) から，$\rho_{H_2} \cong \rho_{H_2}{}^0$ を用いて $\rho_H \cong \sqrt{\rho_{H_2}{}^0 K_c(T)}$ を得る．$M_{H_2} = 2M_H$ であるから

$$\alpha = \frac{\rho_H/2}{\rho_{H_2}{}^0} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{K_c(T)}{\rho_{H_2}{}^0}} = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{\rho_{H_2}{}^0}\left(\frac{4\pi M_H k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \frac{\theta_{rot}}{T} \cdot (1 - e^{-\theta_{vib}/T}) \cdot e^{-D_0/(k_B T)}\right]^{1/2}$$

この式に $\rho_H{}^0 = 0.01 \times 6.022 \times 10^{23} \times 10^3\,\mathrm{m}^{-3} = 6.022 \times 10^{24}\,\mathrm{m}^{-3}$，$T = 2000\,\mathrm{K}$，表 7.3 の θ_{vib} と D_0，および表 7.4 の θ_{rot} を入れて数値計算すると $\alpha = 6.6 \times 10^{-4}$ となる．

8.3

$$K_p(T) = \frac{(q_{CO}/V)(q_{H_2O}/V)}{(q_{CO_2}/V)(q_{H_2}/V)}$$

$$\frac{q_{CO_2}}{V} = \left(\frac{2\pi M_{CO_2} k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \frac{T}{2\theta_{rot}(CO_2)} \prod_{i=1}^{4} \frac{1}{1 - \exp(-\theta_{vib\,i}(CO_2)/T)} \cdot \exp\left(\frac{D_0(CO_2)}{k_B T}\right)$$

$$\frac{q_{CO}}{V} = \left(\frac{2\pi M_{CO} k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \frac{T}{\theta_{rot}(CO)} \cdot \frac{1}{1 - \exp(-\theta_{vib}(CO)/T)} \cdot \exp\left(\frac{D_0(CO)}{k_B T}\right)$$

q_{H_2}/V，q_{H_2O}/V については，(8.3.21) と (8.3.23) を用いる．
以上の式に表 7.3，表 7.4 および表 7.7 のデータを用いて計算すると，次表の値を得る．

T/K	q_{CO_2}	q_{H_2}	q_{CO}	q_{H_2O}	K_p
900	1.800×10^{129}	8.940×10^{56}	4.027×10^{97}	1.743×10^{88}	0.436
1200	3.934×10^{106}	9.909×10^{50}	2.432×10^{82}	2.179×10^{75}	1.360

第 9 章

9.1 (9.3.3) より第 2 ビリアル係数は $B(T) = -2\pi\int_0^\infty (e^{-v(r)/(k_BT)}-1)\,r^2\,dr$．剛体球モデルでは，$r<\sigma$ で $v(r)=\infty$，$r>\sigma$ で $v(r)=0$ であるから，$B(T) = -2\pi \times\int_0^\sigma(-r^2)\,dr = (2/3)\pi\sigma^3$．一方，(9.3.9) からファン・デル・ワールス状態方程式の第 2 ビリアル係数は $B(T) = b/N_A - a/(N_A{}^2k_BT)$．両者を比較すると，$b = (2/3)\pi\sigma^3N_A$, $a=0$．すなわち，ファン・デル・ワールス状態方程式における排除体積は 1 mol 当たり $(2/3)\pi\sigma^3N_A$，引力項は 0 となる．

9.2 単原子分子で電子状態の寄与がないから，分配関数は $Q = Q_{\text{trans}}$．

$$E = k_BT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{V,N} = k_BT^2\left(\frac{\partial \ln Q_{\text{trans}}}{\partial T}\right)_{V,N}$$

最右辺に (9.2.26) を代入して計算すると

$$E = \frac{3}{2}Nk_BT + \frac{N^2k_BT^2}{V}\left(\frac{\partial b}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{3}{2}Nk_BT - \frac{N^2\gamma}{V} \qquad (\text{cf. } (9.3.4))$$

9.3 真空中への拡散であるから気体は仕事をしない，また断熱系であるから熱の出入りもない．したがって，拡散の前後で気体の内部エネルギーは変わらない．拡散前後の気体の温度を，それぞれ，T_1, T_2 とすると，問題 9.2 の (1) より

$$\frac{3}{2}Nk_BT_1 - \frac{N^2\gamma}{V_1} = \frac{3}{2}Nk_BT_2 - \frac{N^2\gamma}{V_2} \quad \therefore\ T_2 - T_1 = \frac{2N\gamma}{3k_B}\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)$$

一般に $\gamma > 0$ であるから (cf. (9.3.10))，膨張に伴って温度は下がる．理想気体のときは (1) 式の第 2 項がないから温度は変わらない．

9.4 (a) 図の左側のピストンを押して気体を右側に移すとき，気体は外界から P_1V_1 の仕事をされる．気体が右側に移った後の体積を V_2 とすると，右側では気体は外界に P_2V_2 の仕事をする．断熱系であるから，この過程における気体の内部エネルギーの変化は $E_2 - E_1 = P_1V_1 - P_2V_2$ である．よって

$$E_2 + P_2V_2 = E_1 + P_1V_1 \qquad \therefore\ H_2 = H_1$$

(b) 気体の圧力については (9.3.1) が使える．式中の b に (9.3.4) を用いると

$$P = \frac{Nk_{\mathrm{B}}T}{V} + \frac{N^2k_{\mathrm{B}}Tv_0}{2V^2} - \frac{N^2\gamma}{V^2}$$

E に問題 9.2 の (1) 式を使うと，上式と $E_2 + P_2V_2 = E_1 + P_1V_1$ より

$$\frac{5}{2}Nk_{\mathrm{B}}T_2 + \frac{N^2k_{\mathrm{B}}T_2}{V_2}\left(\frac{v_0}{2} - \frac{2\gamma}{k_{\mathrm{B}}T_2}\right) = \frac{5}{2}Nk_{\mathrm{B}}T_1 + \frac{N^2k_{\mathrm{B}}T_1}{V_1}\left(\frac{v_0}{2} - \frac{2\gamma}{k_{\mathrm{B}}T_1}\right)$$

$$T_2 - T_1 = \frac{Nv_0}{5}\left(\frac{T_1}{V_1} - \frac{T_2}{V_2}\right) - \frac{4N\gamma}{5k_{\mathrm{B}}}\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right)$$

上式で $\varDelta T = T_2 - T_1$，一般に $\varDelta T$ は小さいので，右辺で $T_2 \cong T_1 = T$ とおくと

$$\frac{\varDelta T}{T} = \frac{N}{5}\left(v_0 - \frac{4\gamma}{k_{\mathrm{B}}T}\right)\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right)$$

よって，この過程で温度は変化する．理想気体では v_0 も γ も 0 であるから，温度変化はない．(参考) 上式から $v_0 - 4\gamma/(k_{\mathrm{B}}T) > 0$，すなわち $T > 4\gamma/(k_{\mathrm{B}}v_0)$ のとき，膨張に伴って温度が上昇する．逆に $T < 4\gamma/(k_{\mathrm{B}}v_0)$ では膨張に伴って温度が低下する．$T = 4\gamma/(k_{\mathrm{B}}v_0)$ が成立する温度を逆転温度という．逆転温度は H_2 で 193 K，He で 100 K である．

第 10 章

10.1 (10.1.10) において $h \to 0$ のとき，$e^{h\nu/(k_{\mathrm{B}}T)} \cong 1 + h\nu/(k_{\mathrm{B}}T)$ となるから

$$E(\nu)\,d\nu = \frac{8\pi h}{c^3}\nu^3\frac{k_{\mathrm{B}}T}{h\nu}\,d\nu = \frac{8\pi k_{\mathrm{B}}T}{c^3}\nu^2\,d\nu$$

なお，$h\nu \ll k_{\mathrm{B}}T$ の高温でも，プランクの式は (1) で近似できる．

10.2 固体を N_0 原子分子と考えると，$3N_0$ 個の基準振動が存在する (6 個の並進と回転の自由度は N_0 に対して無視)．よって，(7.3.33) から固体の原子振動に基づく分配関数は

$$Q = \prod_{k=1}^{3N}\frac{\exp(-\hbar\omega_{\mathrm{e}k}/(2k_{\mathrm{B}}T)}{1 - \exp(-\hbar\omega_{\mathrm{e}k}/(k_{\mathrm{B}}T))}$$

$$A = -k_{\mathrm{B}}T\ln Q = \sum_{k=1}^{3N}\left[\frac{\hbar\omega_{\mathrm{e}k}}{2} + k_{\mathrm{B}}T\ln\{1 - \exp(-\hbar\omega_{\mathrm{e}k}/(k_{\mathrm{B}}T))\}\right]$$

上式で $\sum_{k=1}^{3N} \to \int_0^{\omega_{\mathrm{D}}} d\omega\, D(\omega)$ とすると，(10.2.2) から

$$A = \frac{9N_0}{{\omega_{\mathrm{D}}}^3}\left[\int_0^{\omega_{\mathrm{D}}}\frac{\hbar\omega^3}{2}\,d\omega + k_{\mathrm{B}}T\int_0^{\omega_{\mathrm{D}}}\ln\{1 - \exp(-\hbar\omega/(k_{\mathrm{B}}T))\}\,\omega^2\,d\omega\right]$$

$$= \frac{9}{8}N_0\hbar\omega_{\mathrm{D}} + \frac{9N_0}{{\omega_{\mathrm{D}}}^3}\left\{\left[\frac{k_{\mathrm{B}}T\omega^3}{3}\ln\{1 - \exp(-\hbar\omega/(k_{\mathrm{B}}T))\}\right]_0^{\omega_{\mathrm{D}}}\right.$$

$$-\int_0^{\omega_D}\frac{\hbar\omega^3}{3}\frac{\exp(-\hbar\omega/(k_BT))}{1-\exp(-\hbar\omega/(k_BT))}d\omega\Big\}$$

$$=\frac{9}{8}N_0k_B\Theta_D+3N_0k_BT\ln\{1-\exp(-\Theta_D/T)\}-N_0k_BTf_D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)$$

上式と (10.2.5) より

$$S=\frac{E-A}{T}=3N_0k_B\left[\frac{4}{3}f_D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)-\ln\{1-\exp(-\Theta_D/T)\}\right]$$

10.3 (a) 分子は球形で同じ大きさであるから，溶液中の分子の異なった配置の数は $\dfrac{(N_{LA}+N_{LB})!}{N_{LA}!\,N_{LB}!}$ である（球形であるから，分子の配向の違いを考える必要はない）．分子間の相互作用は無視できるから，これらの配置はすべて同じエネルギーをもつ．よって，相互作用のない分子 N_{LA} 個と N_{LB} 個からなる溶液の分配関数 Q_L は，${q_{LA}}^{N_{LA}}{q_{LB}}^{N_{LB}}$ に縮退度に相当する $\dfrac{(N_{LA}+N_{LB})!}{N_{LA}!\,N_{LB}!}$ を掛けて (4) 式が得られる．

(b) 気相は理想混合気体であるから，気相における A，B の分子分配関数を q_{GA}，q_{GB}，分子数を N_{GA}，N_{GB} とすると，(8.1.4) から

$$Q_G=\frac{1}{N_{GA}!\,N_{GB}!}{q_{GA}}^{N_{GA}}{q_{GB}}^{N_{GB}}$$

上式と (4) から気相と液相のヘルムホルツエネルギーは

$$A_G=-k_BT\ln Q_G$$
$$=-k_BT\{N_{GA}\ln q_{GA}+N_{GB}\ln q_{GB}-N_{GA}(\ln N_{GA}-1)-N_{GB}(\ln N_{GB}-1)\}$$
$$A_L=-k_BT\ln Q_L$$
$$=-k_BT\{N_{LA}\ln q_{LA}+N_{LB}\ln q_{LB}$$
$$+(N_{LA}+N_{LB})\ln(N_{LA}+N_{LB})-N_{LA}\ln N_{LA}-N_{LB}\ln N_{LB}\}$$

平衡状態では各成分の化学ポテンシャルが相間で等しい(p.22［例題 1.4］)．よって

$$\mu_{GA}=\mu_{LA}\qquad \mu_{GB}=\mu_{LB}\tag{i}$$

$$\mu_{GA}=\left(\frac{\partial A_G}{\partial N_{GA}}\right)_{T,V}=-k_BT(\ln q_{GA}-\ln N_{GA})=-k_BT\ln\frac{q_{GA}}{N_{GA}}\tag{ii}$$

$$\mu_{LA}=\left(\frac{\partial A_L}{\partial N_{LA}}\right)_{T,V}=-k_BT\{\ln q_{LA}+\ln(N_{LA}+N_{LB})-\ln N_{LA}\}$$

$$=-k_BT\ln\frac{(N_{LA}+N_{LB})}{N_{LA}}q_{LA}\tag{iii}$$

(i) ～ (iii) から

$$N_{GA}=\frac{N_{LA}}{N_{LA}+N_{LB}}\frac{q_{GA}}{q_{LA}}\qquad 同様に\qquad N_{GB}=\frac{N_{LB}}{N_{LA}+N_{LB}}\frac{q_{GB}}{q_{LB}}\tag{iv}$$

(8.2.11) の下に示したように，気体の体積を V とすると，$q_{\mathrm{GA}} = Vf_{\mathrm{A}}(T)$ と表される．また，理想混合気体であるから，$P_{\mathrm{A}}V = N_{\mathrm{GA}}k_{\mathrm{B}}T$．よって

$$P_{\mathrm{A}} = N_{\mathrm{GA}}k_{\mathrm{B}}Tf_{\mathrm{A}}(T)/q_{\mathrm{GA}} \qquad \text{同様に} \qquad P_{\mathrm{B}} = N_{\mathrm{GB}}k_{\mathrm{B}}Tf_{\mathrm{B}}(T)/q_{\mathrm{GB}} \tag{v}$$

(iv)，(v) から

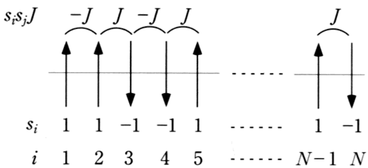
$$P_{\mathrm{A}} = \frac{N_{\mathrm{LA}}}{N_{\mathrm{LA}}+N_{\mathrm{LB}}}\frac{k_{\mathrm{B}}Tf_{\mathrm{A}}(T)}{q_{\mathrm{LA}}} \qquad \text{同様に} \qquad P_{\mathrm{B}} = \frac{N_{\mathrm{LA}}}{N_{\mathrm{LA}}+N_{\mathrm{LB}}}\frac{k_{\mathrm{B}}Tf_{\mathrm{B}}(T)}{q_{\mathrm{LB}}} \tag{vi}$$

(c) (vi) の第1式において $N_{\mathrm{LB}}=0$ とすれば A の純相の蒸気圧が得られる．

$$P_{\mathrm{A}}{}^{0} = \frac{k_{\mathrm{B}}Tf_{\mathrm{A}}(T)}{q_{\mathrm{LA}}} \qquad \text{同様に} \qquad P_{\mathrm{B}}{}^{0} = \frac{k_{\mathrm{B}}Tf_{\mathrm{B}}(T)}{q_{\mathrm{LB}}}$$

この結果と (vi) から (6) 式が得られる．

10.4　(a) 例えば，右図のようなスピン配向を考えると，隣り合ったスピンが向きをそろえたとき，相互作用のエネルギーは $-J$ で安定化する．向きが逆のときは不安定化し，相互作用のエネルギーは J となるので，(7) 式が成立する．



(b) 個々のスピンは上下いずれかの向きを向くので，全系は 2^N 個のスピン状態をとる．この場合の分配関数は

$$Q = \sum_{s_1=\pm1}\sum_{s_2=\pm1}\cdots\sum_{s_N=\pm1}\exp\left(\frac{J}{k_{\mathrm{B}}T}\sum_{i=1}^{N-1}s_is_{i+1}\right) \tag{vii}$$

ただし，$\sum_{s_k=\pm1}$ は $s_k=1$ のときと $s_k=-1$ のときの項の和である．$L=J/(k_{\mathrm{B}}T)$ とすると，$Q=\sum_{s_1=\pm1}\sum_{s_2=\pm1}\cdots\sum_{s_N=\pm1}e^{Ls_1s_2}e^{Ls_2s_3}\cdots e^{Ls_{N-1}s_N}$ となるから，s_1 についての和の部分だけを抜き出して書くと $\sum_{s_1=\pm1}e^{Ls_1s_2}=e^{Ls_2}+e^{-Ls_2}$ となる．s_2 の和は

$$\sum_{s_2=\pm1}(e^{Ls_2}+e^{-Ls_2})e^{Ls_2s_3} = (e^L+e^{-L})e^{Ls_3}+(e^{-L}+e^{L})e^{-Ls_3} = (e^L+e^{-L})(e^{Ls_3}+e^{-Ls_3})$$

同様に s_3 の和は $(e^L+e^{-L})^2(e^{Ls_4}+e^{-Ls_4})$ となる．このような計算を続けると，s_{N-1} の和は $(e^L+e^{-L})^{N-2}(e^{Ls_N}+e^{-Ls_N})$，最後に s_N についての和をとって

$$Q = 2\left(e^{J/(k_{\mathrm{B}}T)}+e^{-J/(k_{\mathrm{B}}T)}\right)^{N-1}$$

この式で，$N\gg1$ とすると

$$A = -k_{\mathrm{B}}T\ln Q = -Nk_{\mathrm{B}}T\ln\left(e^{J/(k_{\mathrm{B}}T)}+e^{-J/(k_{\mathrm{B}}T)}\right) \tag{viii}$$

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk_{\mathrm{B}}\left\{\ln\left(e^{J/(k_{\mathrm{B}}T)}+e^{-J/(k_{\mathrm{B}}T)}\right)-\frac{J}{k_{\mathrm{B}}T}\frac{e^{J/(k_{\mathrm{B}}T)}-e^{-J/(k_{\mathrm{B}}T)}}{e^{J/(k_{\mathrm{B}}T)}+e^{-J/(k_{\mathrm{B}}T)}}\right\}$$

$$= Nk_B\left\{\ln(e^{J/(k_BT)} + e^{-J/(k_BT)}) - \frac{J}{k_BT}\tanh\frac{J}{k_BT}\right\} \tag{ix}$$

$$E = A + TS = -NJ\tanh\frac{J}{k_BT} \tag{x}$$

第 11 章

11.1 $\overline{N} = \left(\frac{\partial(PV)}{\partial\mu}\right)_{T,V}$ に $PV = k_BT\ln\Xi$ を代入すると，$\overline{N} = k_BT\left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\mu}\right)_{T,V}$.

次に，$\Xi = \sum_N\sum_i \exp\frac{-(E_i-\mu N)}{k_BT}$ より

$$\left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial T}\right)_{V,\mu} = \frac{1}{k_BT^2}\frac{1}{\Xi}\sum_N\sum_i(E_i-\mu N)\exp\frac{-(E_i-\mu N)}{k_BT} = \frac{1}{k_BT^2}(\overline{E}-\mu\overline{N})$$

であるから $\overline{E} = k_BT^2\left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial T}\right)_{V,\mu} + \mu\overline{N} = k_BT\left\{T\left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial T}\right)_{V,\mu} + \mu\left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\mu}\right)_{T,V}\right\}$.

$G = \overline{N}\mu = k_BT\mu\left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\mu}\right)_{T,V}$. $A = G - PV = k_BT\mu\left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\mu}\right)_{T,V} - k_BT\ln\Xi$.

11.2 グランドカノニカル集団の場合，(11.1.9) から (1) の右辺は

$$-k_B\sum_N\sum_i P(E_i, N)\ln\frac{e^{-(E_i-\mu N)/(k_BT)}}{\Xi} = \frac{\overline{E}}{T} - \frac{\mu\overline{N}}{T} + k_B\ln\Xi$$

$$= \frac{\overline{E}}{T} - \frac{\mu\overline{N}}{T} + \frac{PV}{T} = \frac{\overline{E}-G+PV}{T} = S$$

ただし，$\mu\overline{N} = G$ とした．よって，(1) が成り立つ．

11.3 (11.1.9) において，粒子間に相互作用がないので $E_i = \sum_k n_k\varepsilon_k$ と表される．このとき

$$P(\{n_k\}) = \frac{1}{\Xi}\exp\left[-\frac{1}{k_BT}\{\sum_k(n_k\varepsilon_k - \mu n_k)\}\right] = \frac{1}{\Xi}\prod_k e^{-(\varepsilon_k-\mu)n_k/(k_BT)}$$

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty}\sum_{\Sigma n_k=N}\exp\{-\sum_k(\varepsilon_k-\mu)n_k/(k_BT)\} = \prod_k\sum_{n_k}e^{-(\varepsilon_k-\mu)n_k/(k_BT)}$$

ただし，最後の変形については (13.1.3) ～ (13.1.4) 参照．上の二つの式から

$$P(\{n_k\}) = \frac{\prod_k e^{-(\varepsilon_k-\mu)n_k/(k_BT)}}{\prod_k\sum_{n_k}e^{-(\varepsilon_k-\mu)n_k/(k_BT)}} = \prod_k p(n_k)$$

この式は状態 $k = 1, 2, \cdots$ を占める粒子数が $n_1, n_2, \cdots$ である確率 $p(n_1), p(n_2), \cdots$ の積が $P(\{n_k\})$ に等しいことを意味している．

11.4 前問の Ξ を用いて

$$\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \varepsilon_k} = -\frac{1}{k_B T}\frac{1}{\Xi}\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{\Sigma n_k = N} n_k \exp\left\{-\frac{1}{k_B T}\sum_k (\varepsilon_k - \mu) n_k\right\} = -\frac{1}{k_B T}\bar{n}_k$$

$$\therefore\ \bar{n}_k = -k_B T \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \varepsilon_k}$$

第 12 章

12.1 $r_{12}{}^2 = (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2$ より $2r_{12}\partial r_{12}/\partial x_1 = -2(x_2 - x_1)$ となるから

$$\frac{\partial r_{12}}{\partial x_1} = -\frac{(x_2 - x_1)}{r_{12}} \qquad \frac{\partial v(r_{12})}{\partial x_1} = \frac{dv(r_{12})}{dr_{12}}\frac{\partial r_{12}}{\partial x_1} = -\frac{dv(r_{12})}{dr_{12}}\frac{(x_2 - x_1)}{r_{12}}$$

$\partial v(r_{12})/\partial y_1$，$\partial v(r_{12})/\partial z_1$ についても同様な式が成り立つから

$$\boldsymbol{r}_1 \frac{\partial v(r_{12})}{\partial \boldsymbol{r}_1} = -\frac{dv(r_{12})}{dr_{12}}\frac{\boldsymbol{r}_1(\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1)}{r_{12}}$$

上式で 1 と 2 を入れ替えると

$$\boldsymbol{r}_2 \frac{\partial v(r_{12})}{\partial \boldsymbol{r}_2} = \frac{dv(r_{12})}{dr_{12}}\frac{\boldsymbol{r}_2(\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1)}{r_{12}}$$

上の二つの式を加えると

$$\boldsymbol{r}_1 \frac{\partial v(r_{12})}{\partial \boldsymbol{r}_1} + \boldsymbol{r}_2 \frac{\partial v(r_{12})}{\partial \boldsymbol{r}_2} = \frac{dv(r_{12})}{dr_{12}}\frac{(\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1)^2}{r_{12}} = r_{12}\frac{dv(r_{12})}{dr_{12}}$$

12.2 (3) より，$\boldsymbol{F}_{\mathrm{int}\,i}(t) = -\sum_{j(\neq i)} \dfrac{\partial v(r_{ij})}{\partial \boldsymbol{r}_i} = -\sum_{j(\neq i)} \dfrac{dv(r_{ij})}{dr_{ij}}\dfrac{\partial r_{ij}}{\partial \boldsymbol{r}_i} = -\sum_{j(\neq i)} \dfrac{dv(r_{ij})}{dr_{ij}}\dfrac{\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j}{r_{ij}}$

ただし，上式の最後の変形において，$r_{ij}{}^2 = (x_j - x_i)^2 + (y_j - y_i)^2 + (z_j - z_i)^2$ より $2r_{ij}(\partial r_{ij}/\partial x_i) = -2(x_j - x_i)$，$\partial r_{ij}/\partial x_i = (x_i - x_j)/r_{ij}$　$\therefore\ \partial r_{ij}/\partial \boldsymbol{r}_i = (\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)/r_{ij}$ となることを用いた．

$$\overline{\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{r}_i(t)\cdot\boldsymbol{F}_{\mathrm{int}\,i}(t)} = -\overline{\sum_{i,j(i\neq j)}\boldsymbol{r}_i\frac{dv(r_{ij})}{dr_{ij}}\frac{\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j}{r_{ij}}} = -\frac{1}{2}\overline{\sum_{i,j(i\neq j)}\frac{dv(r_{ij})}{dr_{ij}}\frac{\boldsymbol{r}_i\boldsymbol{r}_i + \boldsymbol{r}_j\boldsymbol{r}_j - 2\boldsymbol{r}_i\boldsymbol{r}_j}{r_{ij}}}$$

$$= -\frac{1}{2}\overline{\sum_{i,j(i\neq j)}\frac{dv(r_{ij})}{dr_{ij}}\frac{(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)^2}{r_{ij}}} = -\frac{1}{2}\overline{\sum_{i,j(i\neq j)}\frac{dv(r_{ij})}{dr_{ij}}r_{ij}} = -\frac{1}{2}\overline{\sum_i\sum_{j(j\neq i)}\frac{dv(r_{ij})}{dr_{ij}}r_{ij}}$$

$\boldsymbol{r}_i$ を原点に選ぶと，均一系の平衡状態において $\boldsymbol{r}$ における体積素片 $d\boldsymbol{r}$ 中の分子数が $\rho g(r)\,d\boldsymbol{r}$ となるから，上式の最右辺の長時間平均は $N\int_V \{dv(r)/dr\}\,r\rho g(r)\,d\boldsymbol{r}$ となる．よって

$$\overline{\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{r}_i(t)\cdot\boldsymbol{F}_{\mathrm{int}\,i}(t)} = -\frac{N}{2}\int_V \frac{dv(r)}{dr}r\rho g(r)\,d\boldsymbol{r} = -2\pi N\rho\int_0^{\infty} r^3\frac{dv(r)}{dr}g(r)\,dr$$

また，単原子分子の場合，$\overline{K}=(3/2)Nk_BT$．これらの二つの式を (2) に代入すると，圧力方程式 (12.4.11) が得られる．

12.3 (a) (12.3.2)，(12.2.5)，(12.4.4) より

$$g(r_{12})=\frac{\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)}{\rho^2}=\frac{N(N-1)}{\rho^2Z_N}\int_V\exp\left\{-\frac{\sum_{i>j}v(r_{ij})}{k_BT}\right\}d\boldsymbol{r}_3\cdots d\boldsymbol{r}_N$$

$$=\frac{N(N-1)}{\rho^2Z_N}e^{-v(r_{12})/(k_BT)}\int_V\exp\left\{-\frac{\sum'_{i>j}v(r_{ij})}{k_BT}\right\}d\boldsymbol{r}_3\cdots d\boldsymbol{r}_N$$

ただし，$\sum'_{i>j}v(r_{ij})$ は $r_{ij}=r_{12}$ を除く和を表す．分子 1 の位置を原点として，$r_{12}=r$ とすると，上式は $g(r)=f(r)e^{-v(r)/(k_BT)}$ の形となる．$r\to\infty$ で，$v(r)\to 0$, $g(r)\to 1$ であるから，$f(r)\to 1$．

(b) 剛体球ポテンシャルの場合，圧力方程式

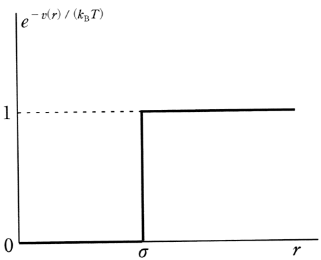
$$\frac{PV}{Nk_BT}=1-\frac{2\pi N}{3k_BTV}\int_0^\infty r^3v'(r)g(r)\,dr \qquad \text{(i)}$$

の右辺の積分に含まれる $v'(r)$ が $r=\sigma$ で ∞ となるので，次のように工夫して積分する．(4) から $G(r)\equiv g(r)e^{v(r)/(k_BT)}=f(r)$ は $r=\sigma$ でも連続である．
$G(r)\,d(e^{-v(r)/(k_BT)})=-v'(r)/(k_BT)\cdot e^{-v(r)/(k_BT)}G(r)\,dr=-v'(r)g(r)/(k_BT)$ となるので，$\int_0^\infty r^3v'(r)g(r)\,dr=-k_BT\int_0^\infty r^3G(r)\,d(e^{-v(r)/(k_BT)})$．$e^{-v(r)/(k_BT)}$ の r 依存性を図に示す．図から $\delta(x-a)$ をデルタ関数とすると

$$d(e^{-v(r)/(k_BT)})/dr=\delta(r-\sigma) \qquad \text{(ii)}$$

となることがわかる (下の注参照)．よって，(i) は次式のようになる．

$$\frac{PV}{Nk_BT}=1+\frac{2\pi N}{3V}\int_0^\infty r^3G(r)\,\delta(r-\sigma)\,dr=1+\frac{2\pi N}{3V}\sigma^3G(\sigma)$$



$G(\sigma)=G(\sigma+)=g(\sigma+)e^{v(\sigma+)/(k_BT)}$ において，$e^{v(\sigma+)/(k_BT)}=1$ であるから，$G(\sigma)=g(\sigma+)$ である．よって，上式の最右辺は (4) の右辺と一致する．

(注) $\delta(x-a)$ は $x=a$ で ∞，それ以外の x で 0, $\int_0^\infty\delta(x-a)\,dx=1$ を与える関数である．(ii) の左辺はこのような性質をもつ．

12.4 §12.3 (p.249) で述べたように，$\boldsymbol{r}_1$

に分子が1個あるとき，$\boldsymbol{r}_3$ における分子の平均密度は $\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_3)/\rho^{(1)}(\boldsymbol{r}_1)$ である．すなわち $\boldsymbol{r}_1$ における分子の存在よって，$\boldsymbol{r}_3$ における分子の平均密度が $\rho^{(1)}(\boldsymbol{r}_3)$ から $\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_3)/\rho^{(1)}(\boldsymbol{r}_1)$ に変わるのである．その効果を両者の比で表すと，$t=\{\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_3)/\rho^{(1)}(\boldsymbol{r}_1)\}/\rho^{(1)}(\boldsymbol{r}_3)=\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_3)/\rho^2$ となる．次に，$\boldsymbol{r}_2$ に分子1個があるとき $\boldsymbol{r}_3$ における平均分子密度は $\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3)/\rho^{(1)}(\boldsymbol{r}_2)$，$\boldsymbol{r}_2$ と $\boldsymbol{r}_1$ に分子が1個ずつあるとき $\boldsymbol{r}_3$ における平均分子密度は $\rho^{(3)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3)/\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$ である．したがって，$\boldsymbol{r}_2$ の他に $\boldsymbol{r}_1$ に分子を置いたときの $\boldsymbol{r}_3$ の分子密度に及ぼす効果は

$$\{\rho^{(3)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3)/\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\}/\{\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3)/\rho^{(1)}(\boldsymbol{r}_2)\}=\rho\cdot\rho^{(3)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3)/\{\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3)\}$$

である．この比を t とおくと (12.5.3) が得られる．すなわち，(12.5.3) は $\boldsymbol{r}_2$ に分子がないとき（前者）とあるとき（後者）とで同じ t が使えるとすれば成り立つ．

12.5 (a) 理想気体の場合，$U_N(\boldsymbol{r}_N)=0$ であるから $Z_N(V,T)=V^N$．よって，$Q_N{}^{\mathrm{ID}}(V,T)=\dfrac{V^N}{N!\lambda_T{}^{3N}}$．この式と (6) から (7) が得られる．

(b) (7) から，

$$A=-k_{\mathrm{B}}T\ln Q_N=-k_{\mathrm{B}}T\ln Q_N{}^{\mathrm{ID}}(V,T)-k_{\mathrm{B}}T\ln\frac{Z_N(V,T)}{V^N}=A^{\mathrm{ID}}+A^{\mathrm{EX}}$$

(9) から

$$\mu^{\mathrm{EX}}=-k_{\mathrm{B}}T\ln\frac{Z_{N+1}(V,T)}{V^{N+1}}-\left(-k_{\mathrm{B}}T\ln\frac{Z_N(V,T)}{V^N}\right)=k_{\mathrm{B}}T\ln\frac{VZ_N(V,T)}{Z_{N+1}(V,T)}$$

(c)
$$\begin{aligned}Z_{N+1}(V,T)&=\int_V\exp\{-U_{N+1}(\boldsymbol{r}^{N+1})/(k_{\mathrm{B}}T)\}\,d\boldsymbol{r}^{N+1}\\&=\int_V\exp\{-U_N(\boldsymbol{r}^N)/(k_{\mathrm{B}}T)\}\exp\{-u_{N+1}(\boldsymbol{r}^{N+1})/(k_{\mathrm{B}}T)\}\,d\boldsymbol{r}^{N+1}\end{aligned}$$

上式で座標変換を行い，$\boldsymbol{r}'_N=\boldsymbol{r}_N-\boldsymbol{r}_{N+1}$ とする．また原点を $\boldsymbol{r}_{N+1}$ とする ($\boldsymbol{r}'_{N+1}=0$) と

$$Z_{N+1}(V,T)=\int_V\exp\{-U_N(\boldsymbol{r}'^N)/(k_{\mathrm{B}}T)\}\exp\{-u_{N+1}(\boldsymbol{r}'^N)/(k_{\mathrm{B}}T)\}\,d\boldsymbol{r}'^{N+1}$$

被積分関数は $\boldsymbol{r}'_{N+1}$ に依存しないから，この変数についての積分は V を与える．よって

$$\begin{aligned}Z_{N+1}(V,T)&=V\int_V\exp\{-U_N(\boldsymbol{r}'^N)/(k_{\mathrm{B}}T)\}\exp\{-u_{N+1}(\boldsymbol{r}'^N)/(k_{\mathrm{B}}T)\}\,d\boldsymbol{r}'^N\\&=V\int_V\exp\{-U_N(\boldsymbol{r}^N)/(k_{\mathrm{B}}T)\}\exp\{-u_{N+1}(\boldsymbol{r}^N)/(k_{\mathrm{B}}T)\}\,d\boldsymbol{r}^N\end{aligned}$$

ただし，座標を元に戻した．上式から

$$\frac{Z_{N+1}(V,T)}{Z_N(V,T)} = \frac{V\int_V \exp\{-u_{N+1}(\boldsymbol{r}^N)/(k_BT)\}\exp\{-U_N(\boldsymbol{r}^N)/(k_BT)\}\,d\boldsymbol{r}^N}{\int_V \exp\{-U_N(\boldsymbol{r}^N)/(k_BT)\}\,d\boldsymbol{r}^N}$$

$$= \overline{V\exp\{-u_{N+1}(\boldsymbol{r}^N)/(k_BT)\}}$$

この式と (8) から (10) が得られる.

12.6 分配関数 (11.5.17) より TPN 集団における物理量 $F(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N, V) = F(\boldsymbol{r}^N, V)$ の平均値は, $d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \cdots d\boldsymbol{r}_N = d\boldsymbol{r}^N$ として

$$\overline{F(\boldsymbol{r}^N, V)} = \frac{\int_V F(\boldsymbol{r}^N, V)\exp[\{-U(\boldsymbol{r}^N)+PV\}/(k_BT)]\,d\boldsymbol{r}^N dV}{\int_V \exp[\{-U(\boldsymbol{r}^N)+PV\}/(k_BT)]\,d\boldsymbol{r}^N dV}$$

ただし, $H(\boldsymbol{q}^N, \boldsymbol{p}^N) = T(\boldsymbol{p}^N) + U(\boldsymbol{r}^N)$ として, $\boldsymbol{p}^N$ については先に積分した. V が変わると $\boldsymbol{r}^N$ も変わる. $\overline{V}$ の変化を簡単にするため系が 1 辺 L の立方体の容器に入っているとし, $\boldsymbol{r}_i = L\boldsymbol{r}_i' = V^{1/3}\boldsymbol{r}_i'$, $d\boldsymbol{r}_i = L^3 d\boldsymbol{r}_i' = Vd\boldsymbol{r}_i'$ として, $\boldsymbol{r}_i'$ の各成分を 0 ~ 1 の範囲で変える. このとき上式は

$$\overline{F(\boldsymbol{r}^N, V)} = \frac{\int_V F(\boldsymbol{r}^N, V)\exp[\{-U(\boldsymbol{r}'^N)+PV^{(k)}\}/(k_BT)]\,V^N d\boldsymbol{r}'^N dV}{\int_V \exp[\{-U(\boldsymbol{r}'^N)+PV^{(k)}\}/(k_BT)]\,V^N d\boldsymbol{r}'^N dV}$$

したがって, サンプリングを

$$p^{(k)} = a\exp[\{-U(\boldsymbol{r}'^{N(k)})+PV^{(k)}\}/(k_BT)]\,V^{(k)N}$$
$$= a\exp[N\ln V^{(k)} - U(\boldsymbol{r}'^{N(k)})/(k_BT) - PV^{(k)}/(k_BT)]$$

の確率にしたがって行えばよい. そのためには, 分子配置の変位 (12.7.6) に加えて, 体積も乱数 ξ_V を用いて, $V^{(k+1)} = V^{(k)} + \delta_V(1-2\xi_V)$ のように変化させればよい.

第 13 章

13.1 問題 11.3 の (3) 式の $p(n_k)$ は状態 k を占める粒子数が n_k である確率を与える. よって,

$$\bar{n}_k = \sum_k n_k p(n_k) = \sum_k n_k e^{-(\varepsilon_k-\mu)n_k/(k_BT)}/\xi$$

$$\overline{n_k{}^2} = \sum_k n_k{}^2 p(n_k) = \sum_k n_k{}^2 e^{-(\varepsilon_k-\mu)n_k/(k_BT)}/\xi$$

ただし, $\xi = \sum_{n_k} e^{-(\varepsilon_k-\mu)n_k/(k_BT)}$

$$\frac{\partial \bar{n}_k}{\partial\mu} = \frac{\{1/(k_BT)\}\{\sum_k n_k{}^2 e^{-(\varepsilon_k-\mu)n_k/(k_BT)}\xi - \sum_k n_k e^{-(\varepsilon_k-\mu)n_k/(k_BT)}\cdot\sum_k n_k e^{-(\varepsilon_k-\mu)n_k/(k_BT)}\}}{\xi^2}$$

$$= \{1/(k_{\mathrm{B}}T)\}(\overline{n_k{}^2} - \bar{n}_k{}^2) = \{1/(k_{\mathrm{B}}T)\}\overline{(n_k - \bar{n}_k)^2} \tag{i}$$

一方，$\overline{n_k} = f_k$ であるから，(13.1.1) を用いると

$$\frac{\partial \overline{n_k}}{\partial \mu} = \frac{\{1/(k_{\mathrm{B}}T)\}e^{(\varepsilon_k-\mu)/(k_{\mathrm{B}}T)}}{\{e^{(\varepsilon_k-\mu)/(k_{\mathrm{B}}T)} \pm 1\}^2} = \frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}\frac{\{e^{(\varepsilon_k-\mu)/(k_{\mathrm{B}}T)} \pm 1 \mp 1\}}{\{e^{(\varepsilon_k-\mu)/(k_{\mathrm{B}}T)} \pm 1\}^2}$$

$$= \frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}\frac{1}{e^{(\varepsilon_k-\mu)/(k_{\mathrm{B}}T)} \pm 1}\left(1 \mp \frac{1}{e^{(\varepsilon_k-\mu)/(k_{\mathrm{B}}T)} \pm 1}\right) = \frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}\overline{n_k}(1 \mp \overline{n_k}) \tag{ii}$$

(i)，(ii) より (1) が成立する．

13.2 (13.1.7) から，$\Xi = \prod_j \{1 \pm e^{-(\varepsilon_j-\mu)/(k_{\mathrm{B}}T)}\}^{\pm 1}$ 　＋ フェルミ；－ ボース

$$\overline{n_i} = -k_{\mathrm{B}}T\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \varepsilon_i} = -k_{\mathrm{B}}T\frac{\prod_{j(\neq i)}\{1 \pm e^{-(\varepsilon_j-\mu)/(k_{\mathrm{B}}T)}\}^{\pm 1}(\partial/\partial\varepsilon_i)\{1 \pm e^{-(\varepsilon_i-\mu)/(k_{\mathrm{B}}T)}\}^{\pm 1}}{\Xi}$$

$$= -k_{\mathrm{B}}T\frac{(\partial/\partial\varepsilon_i)\{1 \pm e^{-(\varepsilon_i-\mu)/(k_{\mathrm{B}}T)}\}^{\pm 1}}{\{1 \pm e^{-(\varepsilon_i-\mu)/(k_{\mathrm{B}}T)}\}^{\pm 1}}$$

上式で ＋ 符号をとると，フェルミ粒子の式が得られる．

$$\overline{n_i} = \frac{e^{-(\varepsilon_i-\mu)/(k_{\mathrm{B}}T)}}{1 + e^{-(\varepsilon_i-\mu)/(k_{\mathrm{B}}T)}} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i-\mu)/(k_{\mathrm{B}}T)} + 1}$$

－ 符号をとると，ボース粒子の式となる．

$$\overline{n_i} = -k_{\mathrm{B}}T\frac{(\partial/\partial\varepsilon_i)\{1 - e^{-(\varepsilon_i-\mu)/(k_{\mathrm{B}}T)}\}^{-1}}{\{1 - e^{-(\varepsilon_i-\mu)/(k_{\mathrm{B}}T)}\}^{-1}} = \frac{e^{-(\varepsilon_i-\mu)/(k_{\mathrm{B}}T)}}{\{1 - e^{-(\varepsilon_i-\mu)/(k_{\mathrm{B}}T)}\}^{-1}\{1 - e^{-(\varepsilon_i-\mu)/(k_{\mathrm{B}}T)}\}^2}$$

$$= \frac{1}{e^{(\varepsilon_i-\mu)/(k_{\mathrm{B}}T)} - 1}$$

13.3 (13.2.13) より $P_0 V = (2/5)N\varepsilon_{\mathrm{F}}$，(13.2.12) より $E_0 = (3/5)N\varepsilon_{\mathrm{F}}$．これらの式を組み合わせて (2) 式が得られる．

13.4 (11.2.9) より $PV = k_{\mathrm{B}}T\ln\Xi$，(13.1.7) より $\Xi = \prod_i \{1 - e^{-(\varepsilon_i-\mu)/(k_{\mathrm{B}}T)}\}^{-1}$ であるから $PV = -k_{\mathrm{B}}T\sum_i \ln\{1 - e^{-(\varepsilon_i-\mu)/(k_{\mathrm{B}}T)}\} = -k_{\mathrm{B}}T\int_0^\infty \ln(1 - e^{-\varepsilon/(k_{\mathrm{B}}T)})D(\varepsilon)\,d\varepsilon$．ただし，上式で $\sum_i(\cdots) \to \int_0^\infty(\cdots)D(\varepsilon)\,d\varepsilon$ の置き換えをした．また，凝縮状態であるから $\mu = 0$ とした (p.288 参照)．(13.5.2) から，$D(\varepsilon) = a\sqrt{\varepsilon}$ (a は定数) であるから

$$PV = -k_{\mathrm{B}}T\int_0^\infty \ln(1 - e^{-\varepsilon/(k_{\mathrm{B}}T)})a\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon$$

$$= -k_{\mathrm{B}}T\left[\frac{2a}{3}\varepsilon^{3/2}\ln(1 - e^{-\varepsilon/(k_{\mathrm{B}}T)})\right]_0^\infty + \frac{2}{3}\int_0^\infty a\varepsilon^{3/2}\frac{e^{-\varepsilon/(k_{\mathrm{B}}T)}}{1 - e^{-\varepsilon/(k_{\mathrm{B}}T)}}\,d\varepsilon$$

上式の第 1 項は 0 であるから

$$PV = \frac{2}{3}\int_0^\infty a\varepsilon^{3/2}\frac{1}{e^{\varepsilon/(k_{\mathrm{B}}T)} - 1}\,d\varepsilon = \frac{2}{3}\int_0^\infty \varepsilon f(\varepsilon)D(\varepsilon)\,d\varepsilon = \frac{2}{3}E$$

凝縮状態であるから $P=P_0$, $E=E_0$ として，(2) 式が成立する．

13.5 伝導帯の電子数を N_e とすると

$$N_e=\frac{\sqrt{2}\,V}{\pi^2\hbar^3}m_e^{3/2}\int_{\varepsilon_g}^{\infty}\sqrt{\varepsilon-\varepsilon_g}\,f(\varepsilon)\,d\varepsilon\cong\frac{\sqrt{2}\,V}{\pi^2\hbar^3}m_e^{3/2}\int_{\varepsilon_g}^{\infty}\sqrt{\varepsilon-\varepsilon_g}\,e^{-(\varepsilon-\mu)/(k_BT)}d\varepsilon$$

ただし $k_BT\ll\varepsilon_g$ であるから，$f(\varepsilon)=1/(e^{(\varepsilon-\mu)/(k_BT)}+1)\cong e^{-(\varepsilon-\mu)/(k_BT)}$ とした．$\varepsilon-\varepsilon_g=x$ とすると，上式の積分は

$$I_1=\int_0^{\infty}\sqrt{x}\,e^{-(x+\varepsilon_g-\mu)/(k_BT)}d\varepsilon=e^{-(\varepsilon_g-\mu)/(k_BT)}\left\{\left[\frac{2}{3}x^{3/2}e^{-x/(k_BT)}\right]_0^{\infty}+\frac{1}{k_BT}\int_0^{\infty}\frac{2}{3}x^{3/2}e^{-x/(k_BT)}dx\right\}$$

$$=\frac{2e^{-(\varepsilon_g-\mu)/(k_BT)}}{3k_BT}\left\{\int_0^{\infty}x^{3/2}e^{-x/(k_BT)}dx\right\}=\frac{2e^{-(\varepsilon_g-\mu)/(k_BT)}}{3k_BT}(k_BT)^{5/2}\left\{\int_0^{\infty}t^{3/2}e^{-t}dt\right\}$$

$$=\frac{2e^{-(\varepsilon_g-\mu)/(k_BT)}(k_BT)^{3/2}}{3}\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)=\frac{1}{2}\sqrt{\pi}\,e^{-(\varepsilon_g-\mu)/(k_BT)}(k_BT)^{3/2}$$

$$\therefore\ N_e=\frac{V}{\sqrt{2}}\left(\frac{m_ek_BT}{\pi\hbar^2}\right)^{3/2}e^{-(\varepsilon_g-\mu)/(k_BT)}\qquad\text{(i)}$$

価電子帯における正孔の数を N_h とすると

$$N_h=\frac{\sqrt{2}\,V}{\pi^2\hbar^3}m_h^{3/2}\int_{-\infty}^{0}\sqrt{-\varepsilon}\,(1-f(\varepsilon))\,d\varepsilon$$

$-\varepsilon=x$ とすると，上式の積分は

$$I_2=\int_0^{\infty}\sqrt{x}\,(1-f(-x))\,dx=\left[\frac{2}{3}x^{3/2}(1-f(-x))\right]_0^{\infty}+\int_0^{\infty}\frac{2}{3}x^{3/2}f'(-x)\,dx$$

$f(-x)=1/(e^{(-x-\mu)/(k_BT)}+1)$ であるから，$x=\infty$ で $f(-x)=1$ となり，上式の第1項は消える．$f'(-x)=\dfrac{1}{k_BT}\dfrac{e^{(-x-\mu)/(k_BT)}}{(e^{(-x-\mu)/(k_BT)}+1)^2}\cong\dfrac{e^{(-x-\mu)/(k_BT)}}{k_BT}$（∵ 価電子帯では $f(\varepsilon)=1/(e^{(\varepsilon-\mu)/(k_BT)}+1)\cong1$）を上式の第2項に入れて，前と同じ計算をすると

$$I_2=\frac{2e^{-\mu/(k_BT)}}{3k_BT}\int_0^{\infty}x^{3/2}e^{-x/(k_BT)}dx=\frac{1}{2}\sqrt{\pi}\,e^{-\mu/(k_BT)}(k_BT)^{3/2}$$

$$\therefore\ N_h=\frac{V}{\sqrt{2}}\left(\frac{m_hk_BT}{\pi\hbar^2}\right)^{3/2}e^{-\mu/(k_BT)}\qquad\text{(ii)}$$

$N_h=N_e$ であるから，(i)，(ii) より，$m_e^{3/2}e^{-(\varepsilon_g-\mu)/(k_BT)}=m_h^{3/2}e^{-\mu/(k_BT)}$．これを解いて

$$\mu=\frac{\varepsilon_g}{2}+\frac{3}{4}k_BT\ln\frac{m_h}{m_e}$$

なお，$T\to0$ では化学ポテンシャルはギャップの中央の値になる．

また，$e^{\mu/(k_BT)}=e^{\varepsilon_g/(2k_BT)}(m_h/m_e)^{3/4}$ を (i) に代入して，

$$N_e=\frac{V}{\sqrt{2}}\left[\frac{(m_em_h)^{1/2}k_BT}{\pi\hbar^2}\right]^{3/2}e^{-\varepsilon_g/(2k_BT)}$$

索　引

へ

ホ

著者略歴

はら　だ　よし　や
原 田 義 也

1934 年　山口県に生まれる
1957 年　東京大学理学部化学科卒業
1961 年　　〃　　物性研究所助手
1969 年　　〃　　教養学部助教授
1983 年　　〃　　教養学部教授
1994 年　千葉大学教授，東京大学名誉教授
1999 年　聖徳大学教授　現在に至る

統計熱力学 ―ミクロからマクロへの化学と物理―

2010 年 11 月 15 日　第 1 版 1 刷発行

検印省略

定価はカバーに表示してあります．

著　者　原　田　義　也
発 行 者　吉　野　和　浩
発 行 所　東京都千代田区四番町 8 番地
電　話　03-3262-9166（代）
郵便番号　102-0081
株式会社　裳　華　房
印 刷 所　株式会社　真　興　社
製 本 所　株式会社　青 木 製 本 所

社団法人
自然科学書協会会員

ISBN 978-4-7853-3086-6